

# Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

<b>Reg.-Nr.:</b>	<b>MF110055</b>
<b>FuE-Einrichtung:</b>	<b>Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff- Forschung e.V.,</b>
<b>Titel:</b>	<b>SilverPlex – Entwicklung neuartiger biozider Polymeradditive zur antibakteriellen Funktionalisierung von Synthesefasern</b>
<b>Projektlaufzeit:</b>	<b>01.09.2011 – 31.11.2013</b>

Rudolstadt , den 22.07.2014

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Dr. Rüdiger Strubl 03672 379 234

Thüringisches Institut für  
Textil- und Kunststoff-  
Forschung e.V.  
Breitscheidstraße 97  
07407 Rudolstadt-Schwarza

Firmenstempel

Dr. R. Strubl.

Unterschrift des Projektleiters

*Bauer*

Dr. Bauer Geschäftsführender Direktor  
Rechtsverbindliche Unterschrift



## Schlussbericht

### **„Antibakterielle Funktionalisierung von synthetischen Polymerfilamenten durch innovative Silberionen-dotierte Organokomplexverbindungen für Anwendungen in Hygiene- und Medizintextilien“**

(SilverPlex)

Reg.-Nr.: MF110055

Rudolstadt, 22. Juli 2014

Inhalt	Seite
Inhaltsverzeichnis	2
Verzeichnis der Abbildungen	3
Verzeichnis der Tabellen	3
1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens	4
2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse	6
Verfahren, Erzeugnisse, Produkte, technische Lösungen	6
im Vergleich zum Stand der Technik	
Lösungsweg	9
Forschungsergebnisse	10
Synthese und Charakterisierung von Silbersalz-Komplexverbindungen	10
Synthese der Ligandenverbindungen	11
<i>Synthese von Organoliganden mit aliphatischer Sekundärstruktur</i>	13
<i>Synthese von Organoliganden mit aromatischer Sekundärstruktur</i>	15
Synthese von Silbersalz-Organoligand-Komplexverbindungen (SOK)	19
<i>Synthese von SOK mit aliphatischen Ligandenverbindungen</i>	20
<i>Synthese von SOK mit aromatischen Ligandenverbindungen</i>	22
<i>Untersuchungen zur Charakterisierung und Stabilität der SOK</i>	25
Verarbeitung von SOK mit Polyamid 6 und -66 zu Textilfilamenten	26
Verarbeitungstechnologien	27
<i>Spinnprozesse</i>	28
<i>Fasercharakterisierung</i>	29
Multifilamente PA 6	30
<i>Antibakterielle Wirksamkeit PA 6 nach DIN EN ISO 20743</i>	31
Multifilamente PA 6.6	33
<i>Nachweis von Silber in Filamenten mittels REM-EDX</i>	36
<i>Antibakterielle Wirksamkeit PA 6.6</i>	37
<i>Waschbeständigkeit</i>	39
<i>Kinetik der Silberfreisetzung</i>	41
Bi-Komponenten-Multifilamente PA 6.6	42
<i>Verteilung von Silber in Bi-Ko-Multifilamenten</i>	45
<i>Antibakterielle Wirksamkeit Bi-Ko-Filamente</i>	46
<i>Kinetik der Silberfreisetzung Bi-Ko-Filamente</i>	48
Bioverträglichkeit	49
3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	50
4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan	52
5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept	56
6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse	56
7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen)	56
8. Danksagung	57
9. Literaturverzeichnis	57

<b><u>Abbildungen</u></b>	<b>Seite</b>	
1	Synthese von Stearinsäure-2-oxazolin	13
2	Synthese von Terephthalsäure-2-oxazolin	16
3a	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum Substanz 1,3-PBO	18
3b	<sup>13</sup> C-NMR-Spektrum Substanz 1,3-PBO	
4a	Reaktionsschema Bildung Silbersalz-Alkylcarbonsäurekomplex	20
4b	Zusammensetzung Silbernitrate-Behensäure-Komplex	20
5	Synthese von aromatischen Dicarbonsäure-bis-(2-oxazolin)-Komplexen	22
6a,b	Titrationsskurven 1,3-PBO, 1,4-PBO	26
7	Titrationsskurve Titrationsskurve Komplex (A-13-N)	26
8	Titrationsskurve Titrationsskurve Komplex (A-14-N)	26
9	DSE Rheomex PTW 16/25	26
10	Pilot-Schmelzspinnanlage FET	28
11	Antibakterielle Wirksamkeit PA 6-Filamente	32
12	REM-Aufnahme Multifilament	36
13	EDX-Elementanalyse Faserprobe	37
14	Antibakterielle Wirksamkeit PA 6.6-Filamente	38
15	Antibakterielle Wirksamkeit nach Waschzyklen	40
16	Kinetik der Silberfreisetzung aus PA 6.6-Filamenten	42
17	REM-Aufnahme Bi-Ko-Multifilamente	45
18	Ortsaufgelöste REM, Verteilung von Silber in Bi-Ko-Filamenten	46
19	Antibakterielle Wirksamkeit Filamente mit Kern-Mantel-Struktur	47
20	Silberfreisetzung aus Filamenten mit Kern-Mantel-Struktur	48

## **Tabellen**

1	Ausgangsstoffe für die Ligandensynthese	11
2	Übersicht Analytik Organoliganden	19
3	Übersicht synthetisierter Silbernitrate-Organoligand-Komplexe	24
4	Technische Daten Bi-Ko-Schmelzspinnanlage FET	28
5	Spinnprozess und Faserkennwerte PA 6	30
6	Antibakterielle Wirksamkeit PA 6-Filamente	32
7a	Spinnprozess Multifilamente PA 6.6	33
7b	Streckprozess Multifilamente PA 6.6	34
7c	Zugprüfung Multifilamente PA 6.6	34
8	Antibakterielle Wirksamkeit PA 6.6.-Filamente	38
9	Antibakterielle Wirksamkeit nach Waschzyklen niedrige Dosierung	39
10	Antibakterielle Wirksamkeit nach Waschzyklen hohe Dosierung	39
11	Kinetik der Silberfreisetzung	41
12a	Spinnprozess Bi-Komponent-Filamente	43
12b	Zugprüfung Bi-Komponent-Filamente	44
13	Antibakterielle Wirksamkeit Filamente mit Kern-Mantel-Struktur	47

## 1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Vor dem Hintergrund des weiteren Wachstums der Weltbevölkerung und dem Wunsch nach hoher Lebensqualität werden die Anforderungen an Umweltschutz, Ressourcenschonung und Gesundheitsmanagement immer höher. In diesem Zusammenhang gewinnen textile Materialien mit speziellen funktionellen Materialeigenschaften als Bindeglied zwischen Mensch und Umwelt zunehmend an Bedeutung. Insofern nehmen auch im Bereich „Life Science“ Textilien für Hygiene und medizinische Anwendungen eine Schlüsselposition ein: Textile Materialien für die Humanmedizin, Rehabilitation, Gesundheitserhaltung und Pflege stellen gegenwärtig bereits ca. die Hälfte des Umsatzvolumens der deutschen Textilindustrie dar [1]. Die Verwendung textiler Fasermaterialien ist dabei vielfältig. Die Produktpalette im Medizinbereich umfasst Wundverbände, OP-Textilien, Bandagen und Implantate. Im Hygienesektor kommen Windeln, Inkontinenzartikel und Binden hinzu. Verwendete Fasermaterialien sind neben Baumwolle und Cellulose auch synthetische Polymere wie Polyester, Polyamid, Polyolefine und Polyurethan. Synthefasern spielen eine wichtige Rolle, da diese neben ihrer mechanischen Performance mit zusätzlichen Materialfunktionen ausgerüstet werden können. Bspw. kann im Klinik- und Pflegebereich der gefürchteten Verbreitung bakterieller und viraler Infektionskeime auch durch eine antimikrobielle Funktionalisierung verwendeter Textilien begegnet werden.

Ziel des Projektes war es, neuartige Substanzen mit biozider Wirkung und gleichzeitig in thermoplastischen Filamentspinnprozessen verarbeitungsfähige Produkte als Polymeradditive zur Herstellung von antibakteriell funktionalisierten Synthefasern zu entwickeln. Spezielle Zielprodukte der Entwicklung waren Silberionen-haltige Komplexverbindungen, die durch besondere Organoliganden stabilisiert werden. Diesbezüglich grundlegende Anforderungen bestanden in der Formulierung von Komplexverbindungen mit hoher thermischer Beständigkeit für eine Verarbeitung bei Prozesstemperaturen in Filamentspinnprozessen für Standardfaserpolymere wie z.B. Polyamid-6 (PA 6) und -6.6 (PA 6.6), Polyester (PET) oder Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sowie einfaches Prozesshandling.

Die Entwicklung basierte auf dem Konzept, bioaktive Polymeradditive durch Formulierung organischer Silbersalz-Komplexverbindungen zu realisieren. Silbersalze als zentraler Molekülteil wurden gewählt, um die bekannte biozide Wirkung von Silberkationen [2, 3] direkt nutzen zu können. Zur Komplexstabilisierung der in den Salzen vorliegenden Silberkationen waren organische und elektroneutrale Liganden zu entwickeln, um einerseits eine stabile Kapselung der Silberverbindung zu erreichen und andererseits eine gute Kompatibilität mit den zu verarbeitenden Polymerschmelzen zu gewährleisten. Als Organoliganden wurden Verbindungen aus der Substanzklasse der Carbonsäure-2-oxazoline gewählt, deren chemische Natur im Einzelfall mit besonderen funktionellen Strukturmerkmalen auf synthetischem Weg zu versehen war, um gezielt zur Stabilität der Silberkomplexe selbst oder für eine gute Kompatibilität mit der Polymermatrix beitragen zu können. Mit der

Synthese dieser neuen Komplexverbindungen wurde eines der wesentlichen technologischen Arbeitsziele priorisiert: Es war anzustreben, über einen möglichst einfachen chemischen Syntheseweg geeignete Silbersalze mit aus speziellen Reaktandformulierungen resultierenden 2-Oxazolinderivaten ideale Kombinationen zu finden, die bisher nicht beschriebene sowie thermisch und thermodynamisch stabile Additive darstellbar machen. Das Gesamtkonzept war somit darauf ausgerichtet, durch die Entwicklung neuer Silberionen-haltiger Komplexverbindungen eine effizientere antibakterielle Ausrüstung von Polyamid-, Polyester- oder Polyolefinfasern in ihrem Herstellungsprozess und für den Langzeitgebrauch realisieren zu können. Die beabsichtigte biozide Wirkung im Endprodukt der Filamente sollte im Vergleich zu Referenzprodukten mindestens das Niveau bekannter Silber-basierter Biozide erreichen oder dieses übertreffen.

Ein weiteres wichtiges technologisches Arbeitsziel war die Adaption eines typischen Filamentspinnprozesses unter Verwendung dieser neuen Polymeradditive sowohl für homopolymere Spinnmassen als auch für einen technologisch anspruchsvollen Bi-Komponenten-Schmelzspinnprozess. Im Fall der Verarbeitung von homopolymeren Materialien zu textilen Multifilamenten waren unter Zusatz der Biozide vor allem wesentliche Prozessparameter auf die Zusatzstoffe anzupassen. Deutlich höhere technologische Anforderungen waren dagegen bei der Entwicklung eines Bikomponenten-Filamentspinnprozesses zu berücksichtigen. Hier galt es, die Additive gezielt entweder in einer Kernphase oder in der Mantelstruktur graduell verteilen zu können und gleichzeitig einen stabilen Spinnprozess zu gewährleisten. Als technologische Zielstellung war zu erforschen, inwieweit eine separierbare Wirkstoffverteilung in der Einzelfaser möglich ist und als signifikantes Steuerelement hinsichtlich einer Depotierung des Silbervorrates oder auch der Silber-Freisetzungskinetik in den biozid funktionalisierten Filamenten genutzt werden kann. In beiden Forschungsrichtungen wurde die Zielstellung verfolgt, diese Verarbeitungstechnologien möglichst nahe an derzeit üblichen technischen Prozessen zu orientieren, um einen übertragbaren Technologietransfer zu erleichtern.

Das Gesamtziel des Vorhabens war insgesamt auf die Entwicklung eines Know How zur direkten spinntechnischen Erzeugung von biozid funktionalisierten textilen Synthesefasergarnen ausgerichtet. Mit den experimentellen Arbeiten war dabei zu berücksichtigen, dass Forderungen nach praktikablem Handling der Additive, ihrer Dosierbarkeit mittels üblicher Technik sowie eine stabile thermoplastische Verarbeitbarkeit der Polymere ohne gravierende Einschränkungen der Extrusionsprozesse erfüllt und in einem Technologievorschlag demonstriert werden können.



## 2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

### Verfahren, Erzeugnisse, Produkte und technische Lösungen im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Unter dem weltweiten Wettbewerbsdruck textiler Massenware hat auf dem Markt der Textilindustrie eine Umorientierung stattgefunden, die von einer zunehmenden Spezialisierung auf Textilien mit funktionellen Eigenschaften geprägt ist [4]. Unter den High-Tech-Textilien besitzen technische Textilien einen Anteil von ca. 40 – 50 % [5, 6]. Dazu zählen textile Werkstoffe für Agrarwirtschaft, Bau, Geologie, Medizin, Mobilität und Schutzanwendungen. Für Bekleidungs- und Heimtextilien hat sich der Begriff Funktionstextilien durchgesetzt, ihr Anteil am Gesamtmarkt beträgt gegenwärtig ca. 25% [6]. Textilien für Medizin und Hygiene sind eines der am stärksten wachsenden Segmente im Gesundheitsmarkt [7, 8, 9]. Der globale Marktumfang für medizinische Textilien umfasste in 2007 einen Wert von über 8 Bill. USD, die Kapazität wurde damals bis 2010 auf einen Gesamtverbrauch von über 2 Mio. Tonnen prognostiziert [10].

Entwicklungen neuer textiler Materialien müssen zunehmend Anforderungen genügen, die Aspekte wie hohen Tragekomfort und geringen Pflegeaufwand mit der Realisierung funktioneller Fasereigenschaften kombinieren können [11]. Hierzu eignen sich insbesondere Synthesefasern, da mit vertretbarem Aufwand in großtechnisch etablierten Herstellungsverfahren Mehrwerte bspw. durch Additivierungstechnologien erzielbar sind [12]. Es können vielfältige Funktionen textiler Ausrüstung an den jeweils beabsichtigten Einsatzzweck weitgehend angepasst werden. Sie reichen von modischen Aspekten über Verbesserungen des Tragekomforts wie z.B. Wärmeregulierung und Feuchtetransport, spezielle Schutzfunktionen gegenüber mechanischen, elektromagnetischen oder Temperatureinflüssen, Barrierefunktionen oder medizinisch nutzbaren Effekten bis hin zu integrierter Elektronik [13].

Eine antibakterielle Ausrüstung zur Funktionalisierung von Textilien besitzt ein besonders hohes Zukunftspotenzial. Antimikrobielle Textilien können im Gesundheitswesen für textile Ausstattungen, als Berufskleidung oder als Inkontinenzartikel ergänzend zu Standard-Hygienemaßnahmen genutzt werden. In 2000 wurden betrug der Faserverbrauch mit antibakterieller Ausrüstung in Westeuropa bereits 26,5 Tausend Tonnen [14]. Biozide Ausrüstungen stehen immer dann im Vordergrund, wenn die Übertragung von Mikroorganismen verhindert werden soll. Die betrifft vor allem die Bereiche des Gesundheits- und Pflegewesens, aber auch wachsende Bevölkerungsdichte, Verkehrs- und Reiseaufkommen erhöhen die Infektionsgefahren. Im Gesundheitswesen ist zusätzlich der Schutz vor Methicillin-resistenten *Staphylococcus aureus* (MRSA)-Erregern von Interesse [12, 15]. Die weltweite Zunahme nosokomialer Infektionen ist ein medizinisches, soziales und ökonomisches Problem [16-18]. Die Bundesregierung geht von etwa 400.000 bis 600.000 Fällen jährlich aus, in denen Patienten an Krankenhausinfektionen erkranken und von denen 7.500 bis 15.000 mit Todesfolge enden [19-21]. Neueren Schätzungen zufolge liegen die Fallzahlen noch deutlich darüber. Die der Infektionen

werden mit bis zu 1 Mio. angegeben mit bis zu ca. 30.000 Todesfällen [22, 23]. Die Folge sind enorme zusätzliche Versorgungskosten im Gesundheitswesen von bis zu 30.000 € pro Fall [21, 24].

Im Zuge der weiteren Zunahme von Infektionsübertragungen durch Ausbildung von Coresistenzen kann eine antibakterielle Ausrüstung von Textilien im Klinikbereich eine unterstützende und zugleich wirksame Maßnahmen zur Infektionsprävention darstellen [25-28]. In Verbindung mit einem transparenten Hygienemanagement kann mit Hilfe entsprechend funktionalisierter Bereichskleidung, Klinikwäsche, hautnah getragener Unterbekleidung oder auch Verbandsmaterialien die Hygienesituation insgesamt verbessert und die Ausbreitung krankheitserregender Mikroorganismen verhindert werden [29-39].

Antimikrobielle Funktionalisierungen von textilen Materialien können prinzipiell auf zwei Wegen erreicht werden. Man setzt entweder vor dem Filament- oder Faserherstellungsprozess der Spinnmasse mikrobiozide Substanzen zu oder die Fasern bzw. daraus hergestellte Gewebe werden in nachgelagerten Verarbeitungsschritten durch Beschichtungsprozesse [40, 41] und/oder Plasma-behandlungen biozid ausgerüstet [42-45]. Es können auch antimikrobiell wirksame Substanzen mit geeigneten Ausrüstungsprodukten permanent auf dem Fasermaterial fixiert werden wie bspw. in [46] berichtet wurde. Auch eine direkte chemische Verknüpfung von Bioziden auf eine Faseroberfläche ist durch Wirkstoff-Pfropfungen möglich.

Als antimikrobielle Wirkstoffe kommen verschiedene Substanzen zur Anwendung, die unterschiedlichen Produktgruppen zugeordnet werden können. Die häufigsten Vertreter sind quarternäre Ammoniumverbindungen, chlorierte Diphenylether (z.B. Triclosan), Bisphenole, Isothiazolinone, Thiabendazole, Zink- und Kupferverbindungen sowie -oxide, Silber-, Nanosilber und Silberionenverbindungen sowie auf natürlicher Basis Chitosan [47-51]. Die Wirkstoffe können je nach Substanzklasse und Anwendung in reiner Form oder in Verbindung mit zusätzlichen Synergisten eingesetzt werden. Beispielsweise können Käfigverbindungen aus der Gruppe der Cyclodextrine als Speicherbaustein für Biozide genutzt werden [52]. Auch anorganische Trägermaterialien wie Glas oder Zeolithe für biozide Substanzen werden in neueren Forschungsarbeiten beschrieben [53, 54].

Betrachtet man unter den antibakteriellen Wirkstoffen nur die auf Metallen oder Metallionen beruhenden Substanzen ist ersichtlich, dass auf Silber basierende Biozide am häufigsten publiziert und in zahlreichen textilen Produkten zu finden sind [55-62]. Die bevorzugte Nutzung von Silber als Biozid beruht darauf, dass Silber unter den obligodynamisch wirkenden Metallen die höchste Wirkung besitzt, sie ist vergleichbar mit der von Quecksilber und höher als die von Kupfer und Zink, in [48] ist eine Wirksamkeitsabstufung zahlreicher Metalle angegeben.

Silber ist ein wichtiges Industriemetall und wirkt in feinstverteilter Form bakterizid. Die weltweite Förderung liegt derzeit bei ca. 21.000 Tonnen [63, 64]. Geringe Partikelgrößen der Silberverbindungen begünstigen auf Grund der großen



Oberfläche die bakterizide Wirkung. Aus diesem Grund wird häufig sog. Nanosilber zur Funktionalisierung von Textilien und anderen Produkten wie Kunststoffoberflächen, Folien, Cremes und Kosmetika eingesetzt [65-76].

Die antibakterielle Wirkung von Silber ist wissenschaftlich ausführlich untersucht. Sie beruht auf der Freisetzung von Silberionen, die mit der bakteriellen Zellwand interagieren. Dies führt zur Störung des Elektronentransports der Atmungskette und der Permeabilität der Membran. Silberionen binden ebenso an Thiolgruppen von Proteinen an und führen so zu einer Inhibition der enzymatischen Funktion [2, 74, 77]. Die Laktatdehydrogenase und Glutathionperoxidase werden so beispielsweise in ihrer Aktivität gehemmt [78]. Des Weiteren interkalieren die positiv geladenen Silberionen in DNA und stören so die DNA-Replikation [79].

Silber besitzt ein breites antibakterielles Spektrum für die Eliminierung gram-positiver und gram-negativer Bakterien, wobei die antibakterielle Wirkung gegen gram-negative Bakterien höher ist als gegen gram-positive Bakterien [80]. Auch Antibiotika-resistente Stämme, wie MRSA und VRSA (Methicillin- und Vancomycin-resistente *Staphylococcus aureus*), werden durch Silber inhibiert. Es wird auch eine antimykotische und eine geringe antivirale Wirkung von Silberionen beschrieben [81, 82].

Auf Grund des gut untersuchten bioziden Wirkungsspektrums von Silberionen wird in antibakteriellen Wirkstoffen zunehmend die ionische Form des Silbers durch entsprechende Substanzen wie bspw. Silbernitrat [31] oder -orthophosphat [83, 84] direkt integriert, wobei eine möglichst molekulare Verteilung in der Matrix gewünscht wird [85]. So sind eine Reihe von Bioziden und antimikrobiell ausgerüsteten Textilien auf dem Markt verfügbar, die Silberionen freisetzen. Beispiele sind anorganisch (Glas, Zeolithe) modifizierte Hygentic®-Typen mit variablen Silbergehalten der BASF [53], sog. Sterione (ROWACare®-Masterbatchformulierungen, Müller Kunststoffe Lichtenfels) [86], SANITIZED®-Silber-Produkte der Typen BCA, antimikrobiell ausgerüstete Polyesterfasern Trevira bioactive® oder cellulosische Fasern smartcell® bioactive (Smartfiber AG) [57] und Silber beschichtete Fasern wie X-Static® der Fa. Noble Fiber Technologies.

Bei der Verwendung von Silber-basierten Bioziden wird der Einsatz von Nanosilber gegenüber Silberionenprodukten zunehmend diskutiert und ist häufig umstritten [66, 87-89]. Einigen weitgehend ungeklärten Fragen Rechnung tragend wird in neueren Untersuchungen die Verwendung von Nanosilber hinsichtlich gesundheitlicher oder umweltbelastender Bedenken untersucht [90, 91-95]. Verschiedene Arbeitsgruppen präsentieren diesbezüglich Ergebnisse, nach denen keine signifikanten Gefährdungsrisiken durch Einsatz von Nanosilber-Produkten ausgehen [96-98].

Den Vorbehalten gegenüber Nanosilber scheinen dagegen bei dem Einsatz von Silberionen-basierten Produkten gesundheitliche Bedenken weitaus weniger zu bestehen: In [43] wurden biozid wirksame Konzentrationen von Silberionen an versilberten Fasern im Vergleich zu Triclosan-Modifizierungen untersucht. Die Fasern der mit Silber funktionalisierten Variante schnitten in diesem Vergleich deutlich besser ab, gemessen an der Silberfreisetzung lagen sie weit unterhalb eines toxischen Levels.

Textile Produkte für medizinische Anwendungen finden sich in der textilen Ausstattung wie Stationswäsche, Bettwäsche, Kissen, als Bekleidung für Personal und Patienten, als Verbandmaterialien, chirurgische Packungen, Wundverbände, Sterilverpackungen, Saugpads, Hygienevliese. Für den therapeutischen Bereich und die Orthopädie kommen Bandagen, Stütz- und Kompressionstextilien sowie faserverstärkte Kunststoffe hinzu. In der Medizintechnik werden Filtermedien aus technischen Textilien eingesetzt.

Insgesamt führen diese Aspekte zu einem wachsenden Bedarf an geeigneten Textilmaterialien in medizinischen Anwendungen [7, 99]. Für einige dieser Bereiche sind synthetische Polymere und daraus erzeugte textile Produkte besonders geeignet. Als Beispiel können Kompressionsstrümpfe erwähnt werden, die zur langfristigen unterstützenden Therapie chronisch-venöser Insuffizienzen benötigt werden. Die elastischen Eigenschaften dieser Produkte wurde in den letzten Jahren stark verbessert. Dennoch kommen zur Umwindung der elastischen Fäden für hohe Kompressionsklassen synthetische Fasern aus Polyamiden zum Einsatz. Produkte sind Venotrain® (Bauerfeind), Sigvaris® (Sigvaris), Gilofa®/Lastofa® (ofa), mediven® (medi), Comfort® (Otto Bock) und Juzo® (Julius Zorn). Eine ähnliche Situation besteht bei Stützstümpfen, sie liegen unterhalb der Kompressionsklasse I und unterliegen nicht der Gütezeichenbestimmung. Ein weiteres Anwendungsfeld besteht bei Textilien für Allergiker. Mit funktionellen Textilien kann Menschen mit Neurodermitis oder Hausstaubmilben eine höhere Lebensqualität verschafft werden. Als Synthefaser eignet sich beispielsweise Polyester, das als Mikrofaser zusammen mit einer eingewebten Carbonfaser in dem Produkt Med® blue-line der Fa. Delius vertrieben wird.

### **Lösungsweg**

Das Konzept für die Entwicklung biozider Additive auf der Basis von Silberverbindungen beruhte insbesondere auf einer Komplexbildung von geeigneten Silbersalzen mit speziellen organischen Verbindungen als Liganden. Mit der Auswahl von Silberkationen als Zentralteilchen innerhalb der Komplexverbindungen wurde die aktive biozide Form des Silbers direkt im Additivmolekül eingebaut und konnte somit entsprechend ihrer Dosierung der Additive bei der Faserherstellung je nach Freisetzung der Silberionen und zudem mit Depotwirkung genutzt werden. Auf diesem Weg wurden gleichzeitig die in der Diskussion befindlichen Nachteile von Nanosilber-Additiven vermieden. Die Additivformulierungen wurden mit neutralen Organoliganden versehen. Hier fungierten 4,5-Dihydro-1,3-oxazolderivate organischer Säuren als spezielle Ligandenmoleküle, die – mit zusätzlichen Strukturmodifikationen ausgestattet - wichtige Materialeigenschaften wie stabile Komplexierung von Silberionen, Kompatibilität und Mischbarkeit in einer gewählten Polymermatrix sowie thermische Beständigkeit gewährleisteten.

Die Silberionenkomplexverbindungen wurden als Zuschlagstoffe in geringer Konzentration den nach einem thermoplastischen Multifilamentspinnprozess zu verarbeiteten Polymeren zugesetzt und hinsichtlich ihrer Verarbeitungseignung untersucht. Es wurde ein typisches Multifilament-Spinnverfahren erprobt, bei

welchem homopolymere Spinnmassen zu textilen Filamenten ausgeformt wurden. Darüber hinaus wurde vor dem Hintergrund einer Effizienzoptimierung ein zweikomponentiges Spinnverfahren untersucht.

## Forschungsergebnisse

### Synthese und Charakterisierung von Silbersalz-Komplexverbindungen

Das Konzept sah vor, auf chemischem Weg aus einer Kombination von Silbersalzen und organischen Liganden stabile Silbersalz-Organo-Komplexverbindungen (SOK) als Polymeradditive mit biozider Wirkung zu isolieren.

Ausgangspunkt für die Darstellung Silberionen-haltiger Biozide war zunächst die Herstellung polarer, heterozyklischer Stickstoff-haltiger Verbindungen, die als Ligandensysteme für die Komplexierung von Silberionen dienen konnten. Aus Literaturangaben der Katalysechemie war bekannt, dass verschiedene Stickstoff-haltige organische Substanzen wie z.B. Benzotriazole, Hydrazide, Schiffsche Basen, Oxazole und Oxazoline als mehrzählige Ligandensysteme zur Komplexierung zahlreicher Katalysator-Metalle befähigt sind [100-103]. Im Rahmen des realisierten Forschungsvorhabens wurde untersucht, ob verschiedene Silbersalze mit Liganden des Typs der 4,5-Dihydro-1,3-oxazole stabile Komplexverbindungen bilden.

4,5-Dihydro-1,3-oxazole oder 2-Oxazoline sind heterozyklische Fünfringverbindungen, die in der Ringstruktur jeweils ein Sauerstoffatom in 1-Stellung und ein Stickstoffatom in 3-Stellung enthalten sowie eine Doppelbindung an C2 vorhanden ist. Sie sind leicht bspw. durch Dehydratisierung von *N*-(2-Hydroxyalkyl)-amiden durch intramolekulare Dehydratisierung zugänglich. Geht man dabei von Carbonsäurederivaten (R) aus erhält man analog



Carbonsäure-2-oxazoline. Auf Grund der räumlichen Anordnung der Oxazolinringe am Molekülende dieser Derivate mit einem Stickstoffatom als Elektronendonator, einem im Ring enthaltenen Sauerstoffatom und seiner durch den Fünfring begrenzten Molekülgröße war zu erwarten, dass diese polaren Ringstrukturen vergleichsweise mit anderen möglichen Ligandenmolekülen starke Wechselwirkungen zu Kationen bilden können und so für die Formulierung stabiler Silberionenkomplexe geeignet sind. Beispiele für Ligandensysteme aus der Gruppe der Oxazoline sind Chelatkomplexe, in denen bspw. die Metalle Kupfer, Kobalt und Ruthenium für Katalysatoranwendungen in speziellen chemischen Reaktionen erforscht wurden [104-109]. Die starke Donorwirkung der Elektronen am Ringstickstoff wurde häufig als Ursache für die Ausbildung stabiler Bindungswechselwirkungen mit dem Metall angesehen.

Ein weiteres wichtiges Argument für die Favorisierung dieses Ligandentyps war die Möglichkeit, über die Wahl der Carbonsäuregrundstruktur Optionen für das Einbringen zusätzlicher strukturbedingter Materialeigenschaften in die Zielverbindungen und ggf. für die Verträglichkeit der Additive mit der jeweiligen Polymermatrix nutzen zu können. Aus diesem Grund wurden in die experimentellen

Arbeiten zur Gewinnung der Ligandenverbindungen sowohl aliphatische als auch aromatische Carbonsäuren einbezogen.

### **Synthese der Ligandenverbindungen**

Auf der Grundlage vorangegangener Forschungsarbeiten zur Polymermodifizierung mittels reaktiver Extrusion konnten bereits vorliegende Erfahrungen zur Synthese von 2-Oxazolinverbindungen [110-112] genutzt und für die Gewinnung weiterer spezieller Ligandenverbindungen erweitert werden.

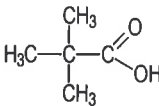
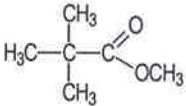
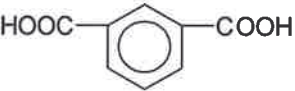

Unsubstituierte Carbonsäure-2-oxazoline sind unter bestimmten Bedingungen synthetisch leicht zugänglich. Sie können aus Estern aliphatischer Carbonsäuren durch Aminolyse mit Ethanolamin und einer sich unmittelbar daran anschließenden katalysierten Ringschlussreaktion in einem Schritt hergestellt werden. Ein weiterer Vorteil war, dass zahlreiche preiswerte Rohstoffe in die Produktbilanz einfließen konnten, wenn aliphatische Oxazolinderivate aus großtechnisch verfügbaren Fettsäuren eingesetzt wurden und ggf. außerdem auf eine nachwachsende Rohstoffquelle zurückgegriffen werden kann.

Werden aromatische Carbonsäuren als Ausgangsprodukte verwendet, muss für die Oxazolinbildung ein zweistufiger Syntheseweg eingeschlagen werden. Zunächst erfolgt eine Umsetzung der Carbonsäure mit einem Ethylaminderivat, das resultierende Kondensationsprodukt wird im alkalischen Milieu zyklisiert.

Die für das Entwicklungskonzept verwendeten Carbonsäuren als Ausgangssubstanzen für die Synthese der Liganden sowie einige daraus hergestellte Methylester als Synthesevorstufen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt:



Tab. 1: Ausgangsstoffe für die Ligandensynthese

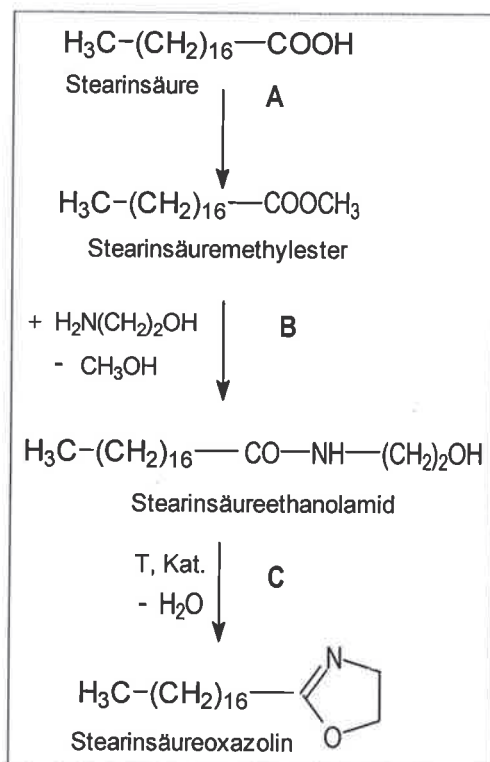
Produkt	Stoffdaten	
	Summenformel Schmelz- /Siedepunkt Elemente C, H, N O (%)	Molmasse Säurezahl <sup>1)</sup>
<i>Aliphatische Monocarbonsäuren</i>		
 <p>Pivalinsäure</p>	$C_5H_{10}O_2$ F: 32-35 °C Kp: 164 °C 50,82 8,54 0,00 40,64	102,1 -
 <p>Pivalinsäuremethylester</p>	$C_6H_{12}O_2$ - Kp: 101 °C 62,0 10,42 0,00 27,56	116,1 -
$H_3C-(CH_2)_{10}-COOH$ <p>Laurinsäure</p>	$C_{12}H_{24}O_2$ F: 44/K <sub>p</sub> 298°C 71,95 12,1 0,0 16,0	200,3 280
$H_3C-(CH_2)_{10}-COOCH_3$ <p>Laurinsäuremethylester</p>	$C_{13}H_{26}O_2$ -/k.A. 72,8 12,2 0,0 14,9	214,3 -
$H_3C(CH_2)_{14}-COOH$ <p>Palmitinsäure</p>	$C_{16}H_{32}O_2$ F: 64/K <sub>p15</sub> 215°C 74,94 12,58 0,0 112,48	256,43
$H_3C(CH_2)_{14}-COOCH_3$ <p>Palmitinsäuremethylester</p>	$C_{17}H_{34}O_2$ F: 31°C/ K <sub>p10</sub> 124 °C 75,48 12,68 0,0 11,48	270,45
$H_3C-(CH_2)_{16}-COOH$ <p>Stearinsäure</p>	$C_{18}H_{36}O_2$ Fp. 69,3 76,0 12,76 0,0 11,25	284,5
$H_3C(CH_2)_{16}-COOCH_3$ <p>Stearinsäuremethylester</p>	$C_{19}H_{38}O_2$ F: 39/K <sub>p15</sub> 215 °C 76,45 12,83 0,00 10,72	298,50 187,9
$H_3C(CH_2)_{20}-COOH$ <p>Behensäure</p>	$C_{22}H_{44}O_2$ m <sub>p</sub> 79,95/K <sub>p60</sub> 306 °C 77,58 13,02 0,00 9,40	340,59 -
$H_3C(CH_2)_{20}-COOCH_3$ <p>Behensäuremethylester</p>	$C_{23}H_{46}O_2$ F: 54 °C 77,89 13,08 0,00 9,03	354,61 158,2
<i>Aromatische Dicarbonsäuren</i>		
 <p>Isophthalsäure</p>	$C_8H_6O_4$ m <sub>p</sub> : 347 °C 77,58 13,02 0,00 9,40	166,13 675,4
 <p>Terephthalsäure</p>	$C_8H_6O_4$ m <sub>p</sub> : - (subl.) °C 77,58 13,02 0,00 9,40	166,13 675,4

<sup>1)</sup> mg KOH/g



## Synthese von Organoliganden mit aliphatischer Sekundärstruktur

Organoliganden mit aliphatischer Sekundärstruktur wurden aus verschiedenen gesättigten Fettalkylsäuren entwickelt, die kommerziell verfügbar und preiswert sind. Dazu zählen Pivalinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Behensäure. Über die Auswahl der Ausgangsstoffe konnten durch die Alkylkettenlängen die Sekundärstrukturen von C2 bis C22 variiert und somit die Materialeigenschaften der Zielprodukte direkt beeinflusst werden. Am Beispiel der Synthese des C16-Liganden aus Stearinsäure verläuft der allgemeine Syntheseweg nach Abbildung 1:



In einem ersten Syntheseschritt (A) werden die Methylester aller eingesetzten Fettsäuren unter saurer Katalyse hergestellt. Diese werden dann durch Aminolyse (B) mit Monoethanolamin (MEA) zunächst intermediär in die Fettsäure-2-hydroxyethylamide überführt, diese danach unmittelbar (C) durch Temperaturerhöhung und Zusatz von Titan-(IV)-butylat als Katalysator zu den 2-Oxazolinderivaten weiter umgesetzt.

Ein Vorteil auf diesem Weg war, dass die notwendige Veresterung der Carbonsäuren gleichzeitig eine destillative Aufreinigung oder Abtrennung aus großtechnischen Eduktgemischen erlaubte, sodass auch preiswerte technische Rohstoffe verwendet werden können.

Abb. 1: Synthese von Stearinsäure-2-oxazolin

Aus der Reihe der Alkylcarbonsäuren konnten mit Ausnahme der kurzkettigen Pivalinsäure die Ester sowie die 2-Oxazolinderivate erhalten werden. Für die Synthese der verschiedenen Ligandenverbindungen können aus diesen Laboruntersuchungen weitgehend optimierte Rezepturen angegeben werden:

### Experimenteller Teil

#### Laurinsäuremethylester

100 g Laurinsäure werden mit 600 ml Methanol und 50 ml konz. Salzsäure gemischt und 3 Std. am Rückfluss gekocht. Die Hauptmenge Methanol wird abdestilliert, nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt. Der Rohester wird drei mal mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und unter Vakuum fraktioniert. Das Produkt wird unter einem Vakuum von 0,1 mbar bei 100 – 120 °C abgenommen.

Ausbeute: 94 %, flüssig

VZ: 262,5 (th. 261,7)

#### Laurinsäure-2-oxazolin

64,3 g Laurinsäuremethylester, 45,8 g Ethanolamin und 1,3 g Titan-(IV)-butylat werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre langsam auf 140-175 °C erhitzt und dabei Methanol

abdestilliert. Danach wird unter reduziertem Druck zunächst bei ca. 400 mbar, dann bis 20 mbar überschüssiges Ethanolamin entfernt, bis die Temperatur im Kühler sinkt. Aus vier Synthesen wird das Rohprodukt über einen Tropfenfänger und mit Luftkühler im Vakuum fraktioniert. Die Reinheitsbestimmung des Oxazolins erfolgt konduktometrisch mit Perchlorsäure.

Ausbeute: 67 g (25) %      F: 61,7 °C

Reinheit: > 88 %

#### Palmitinsäuremethylester [Beil. 2,372; I,165; II,335; Anal. 462,154]

150 g Palmitinsäure werden mit 800 ml Methanol und 65 ml konz. HCl gemischt und 3 Std. am Rückfluss unter N<sub>2</sub> gehalten. Beim Abkühlen kann Phasentrennung auftreten. Die Mischung wird am nächsten Tag etwas erwärmt, mit 200 ml Ether und 100 ml 5%-iger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, danach die organische Phase abgetrennt. Diese wird noch 2x mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Danach wird überschüssiger Ether abdestilliert. Der verbleibende Rohester kann im Mengenverhältnis 1:2 aus Ethanol umkristallisiert werden und wird bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 95 %      F<sub>p</sub>: 29-31 °C

Verseifungszahl: 168 (theor. 131)

#### Palmitinsäure-2-oxazolin

135 g Palmitinsäuremethylester, 76 g Ethanolamin, 1,4 g Titan-(IV)-butylat und 2 ml Entschäumer werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam auf 140-175 °C erhitzt und dabei Methanol abdestilliert. Danach wird unter reduziertem Druck zunächst bei ca. 400 mbar, dann bis 20 mbar überschüssiges Ethanolamin entfernt, bis die Temperatur im Kühler sinkt. Das Rohprodukt wird im Vakuum fraktioniert. Das Produkt wird bei 0,04 mbar in der Fraktion von 160 bis 194 °C abgenommen.

Ausbeute: 66 g (84 %)      F<sub>p</sub>: 96-97 °C

Reinheit: > 85 %

#### Stearinsäuremethylester [Anal. D. Ch. 462 (1928),152]

100 g Stearinsäure werden mit 800 ml Methanol und 65 ml konz. Salzsäure gemischt und 3 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen erstarrt der Ester oder setzt sich als ölige Schicht ab. Er wird vom Methanol getrennt, in einen 500-ml-Kolben gegeben und von der Hauptmenge des Methanols getrennt, in dem unter Vakuum das Lösungsmittel und Wasser bis zu einer Vorlaufftemperatur von 40 °C abdestilliert werden. Der Liebigkühler wird gegen einen Tropfenfänger ausgetauscht, die Apparatur mit einem auf 55 °C temperierten Kühler versehen und der Ester fraktioniert.

Ausbeute: 98 %      F: 39 °C      VZ: 186,9

#### Stearinsäure-2-oxazolin

120 g Stearinsäuremethylester, 61 g Ethanolamin und 1,4 g Titan-(IV)-butylat werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam auf 140-175 °C erhitzt und dabei Methanol abdestilliert. Danach wird unter reduziertem Druck zunächst bei ca. 400 mbar, dann bis 20 mbar überschüssiges Ethanolamin entfernt, bis die Temperatur im Kühler sinkt. Anschließend wird über einen Tropfenfänger und einem auf 70 °C temperierten Kühler das Oxazolin fraktioniert. Die Reinheitsbestimmung des Oxazolins erfolgt konduktometrisch mit Perchlorsäure.

Ausbeute: 80 %      F: 69,8 °C

Reinheit: > 92 %

Behensäuremethylester [Beil. 2,391; I,179; II,373,374]

100 g Behensäure werden mit 800 ml Methanol und 65 ml konz. HCl gemischt und 3 Std. am Rückfluss unter N<sub>2</sub> gehalten, dann noch heiß in ein Becherglas umgefüllt und unter Rühren langsam abgekühlt. Dabei fällt der Rohester in granulierter Form an. Er wird abfiltriert, in 150 ml Wasser gegeben und diese Mischung mit 5%-iger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert. Das feste Produkt wird erneut abgesaugt und aus 200 ml Aceton umkristallisiert. Über Nacht kristallisiert der Ester im Kühlschrank als feiner Niederschlag aus, wird abgesaugt und bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 96 %

F<sub>p</sub>: 52-54 °C

Verseifungszahl: 154,7

Experimentelle Ergebnisse zur Herstellung dieses Produktes haben gezeigt, dass zur Vervollständigung der Ringbildung (Abbildung 1, Reaktionsschritt C) und Erhöhung des 2-Oxazolingehaltes Temperaturen um ca. 200 °C, weiter begünstigt durch Anlegen von Vakuum, erforderlich sind. Die abschließende Synthesestufe der Vakuumdestillation wurde daher bewusst bei höherer (als der technologisch möglichen niedrigeren) Temperatur durchgeführt:

Behensäure-2-oxazolin

142 g Behensäuremethylester, 61 g Ethanolamin und 1,4 g Titan-(IV)-butylat werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre langsam auf 140-175 °C erhitzt und dabei Methanol abdestilliert. Danach wird unter reduziertem Druck zunächst bei ca. 400 mbar, dann bei 20 mbar überschüssiges Ethanolamin entfernt, bis die Temperatur im Kühler sinkt. Anschließend wird das Rohoxazolin aus vier maßstäblichen Synthesen im Vakuum destilliert. Verwendet wurde eine 1-Liter-Glasdestillationsapparatur und Luftkühler. Unter einem Vakuum von 0,038 mbar wurde das Produkt in einer Fraktionen zwischen 205 und 245 °C Kopftemperatur abgenommen.

Ausbeute: 414 g (48 %)

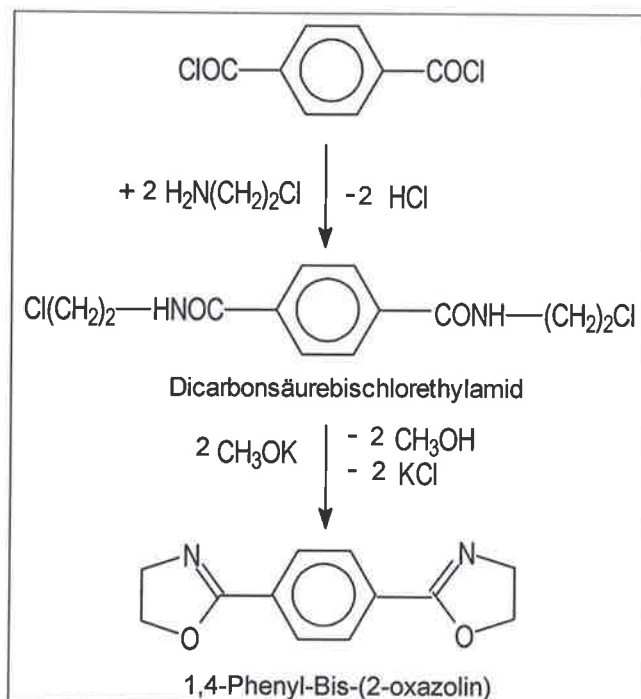
F<sub>p</sub>: 57 °C

Reinheit: 81 % (2.6.1) bzw. 91 % (2.6.2)

Elementaranalyse (%):	C	H	N
theor.:	78,8	13,0	3,8
gef.:	78,3	13,4	3,7

**Synthese von Organoliganden mit aromatischer Sekundärstruktur**

Organoliganden mit aromatischer Sekundärstruktur wurden aus den aromatischen Dicarbonsäuren Isophthalsäure und Terephthalsäure synthetisiert. Nach Literaturangaben wurden verschiedene Darstellungsmethoden untersucht und eine zweistufige Variante gewählt, welche hinsichtlich Reinheit und Ausbeute der Zielprodukte die besten Resultate zeigte (Abb. 2):



Der Syntheseweg beginnt mit einer Umsetzung der Dicarbonsäuredichloride mit 2-Chlorethylammoniumchlorid, das entstehende Bis-Chlorethylamid wird gereinigt und isoliert. Das Bis-(2-oxazolin)-Derivat der verwendeten Dicarbonsäure (Abb. 2; Bsp. Terephthalsäure) wird dann unter stark alkalischen Bedingungen mit methanolischer Kalilauge hergestellt.

Abb. 2: Synthese von Terephthalsäure-bis-(2-oxazolin)

Im Detail wurden die aromatischen Ligandenverbindungen nach folgenden Arbeitsvorschriften hergestellt:

### Experimenteller Teil

#### 1. Stufe: Isophthalsäure-bis-chlorethylamid

101,5 g (0,5 mol) Isophthalsäuredichlorid werden in 600 ml Dichlormethan dispergiert und diese Mischung tropfenweise unter Kühlung (Wasser/Eis) und Rühren zu einem vorgelegten Gemisch aus 1200 ml Wasser, 116 g (1 mol) 2-Chlorethylammoniumhydrochlorid und 112 g (2 mol) KOH zugegeben. Es wird 1 Std. bei 0 bis 5 °C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein kompakter Niederschlag bildet. Dieser wird abgesaugt, mit Ethanol und Wasser (E-W-E) gewaschen, dann bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 127 g (90 %)      F: 136-141 °C (DSC)

#### 2. Stufe: 1,3-Phenyl-bis-(2-oxazolin) (1,3-PBO) [113, 114]

In einer Rückflussapparatur werden in 400 ml getrocknetem Methanol 34 g (0,6 mol) KOH portionsweise gelöst, danach werden 86,7 g (0,3 mol) Bis-Chlorethylamid eingetragen und langsam auf Rückflusstemperatur erwärmt. Es wird 3 Std. gekocht, nach dem Abkühlen vom entstandenen KCl abgesaugt und das Produkt aus dem Filtrat nach Aufbewahrung im Kühlschrank durch erneutes Absaugen gewonnen. Die Wäsche erfolgt mit Methanol, getrocknet wird im Vakuum bei 80°C. Es kann aus einem Gemisch Benzol/Cyclohexan 7:3 umkristallisiert werden.

Ausbeute: 32 g (52 %)      F: 142-146 °C (DSC)

Reinheit: <99 % (Titration)

**1. Stufe: Terephthalsäure-bis-chlorethylamid**

101,5 g (0,5 mol) Terephthalsäuredichlorid werden in 600 ml Dichlormethan dispergiert und diese Mischung tropfenweise unter Kühlung (Wasser/Eis) und Rühren zu einem vorgelegten Gemisch aus 1200 ml Wasser, 116 g (1 mol) 2-Chlorethylammonium-hydrochlorid und 112 g (2 mol) KOH zugegeben. Es wird 1 Std. bei 0 bis 5 °C und eine weitere Stunde bei RT gerührt, wobei sich ein dicker Niederschlag bildet. Dieser wird abgesaugt, mit Ethanol und Wasser (E-W-E) gewaschen, dann bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 133 g (95 %)                      F: 208-211 °C (DSC)

**2. Stufe: 1,4-Phenyl-bis-(2-oxazolin) (1,4-PBO) [114, 115]**

In einer Rückflussapparatur werden in 400 ml getrocknetem Methanol 34 g (0,6 mol) KOH portionsweise gelöst, danach werden 86,7 g (0,3 mol) Bis-Chlorethylamid eingetragen und langsam auf Rückflusstemperatur erwärmt. Es wird 3 Std. gekocht, nach dem Abkühlen vom entstandenen KCl abgesaugt und das Produkt aus dem Filtrat nach Aufbewahrung im Kühlschrank durch erneutes Absaugen gewonnen. Die Wäsche erfolgt mit Methanol, getrocknet wird im Vakuum bei 80°C. Es kann aus Ethoxyethanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 35 g (57 %)                      F: 238-241 °C (DSC)

Reinheit: 96 % (Titration)

Analytische Untersuchungen zur Reinheitsbestimmung der synthetisierten Produkte erfolgten durch konduktometrische Messungen mit Perchlorsäure in wasserfreiem Medium. Mit dem Reagenz kann der Gehalt an Oxazolingruppierungen bestimmt und die Reinheit der Syntheseprodukte direkt angegeben werden. Die im Labormaßstab hergestellten Produkte wiesen in der Regel hohe Reinheiten von über 96 % auf (vgl. Abbildungen 6a und 6b), die substanzspezifischen Analysenwerte enthält die Tabelle 2.

Die hohen Produktqualitäten sowie das Vorliegen der gewünschten chemischen Strukturen der Ligandenverbindungen wurde darüber hinaus durch NMR-Messungen bestätigt. In den Abbildungen 3a und 3b sind am Beispiel des aus Isophthalsäure hergestellten Produktes 1,3-PBO die NMR-Spektren gezeigt, deren Peaklagen mit den berechneten Werten in guter Übereinstimmung liegen:



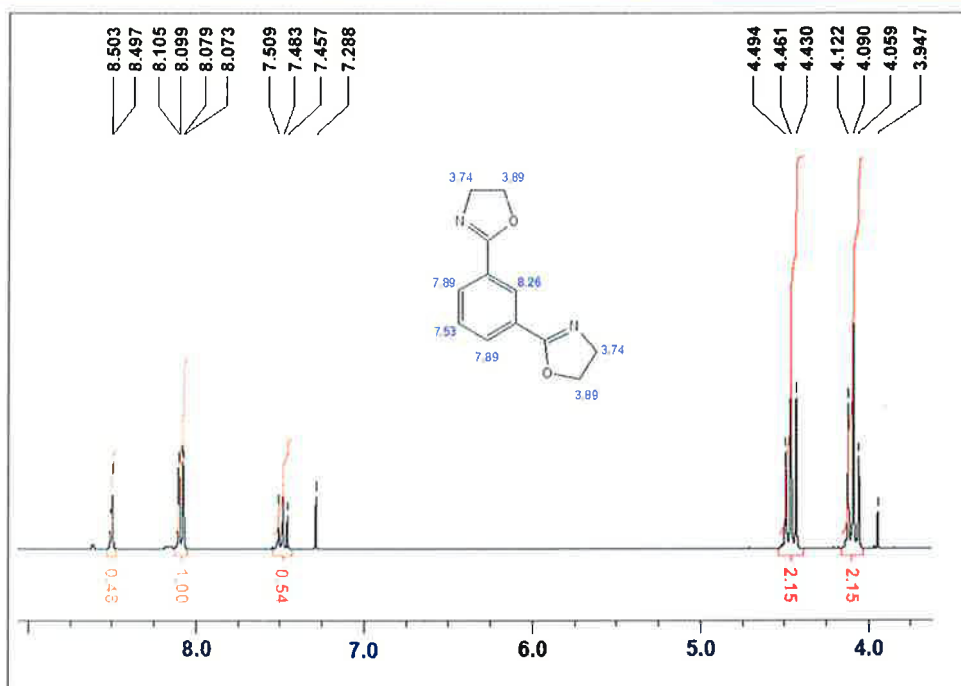


Abb. 3a: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Substanz 1,3-PBO, Syntheseprodukt (Vers.-Nr. 13/Tabelle 2)

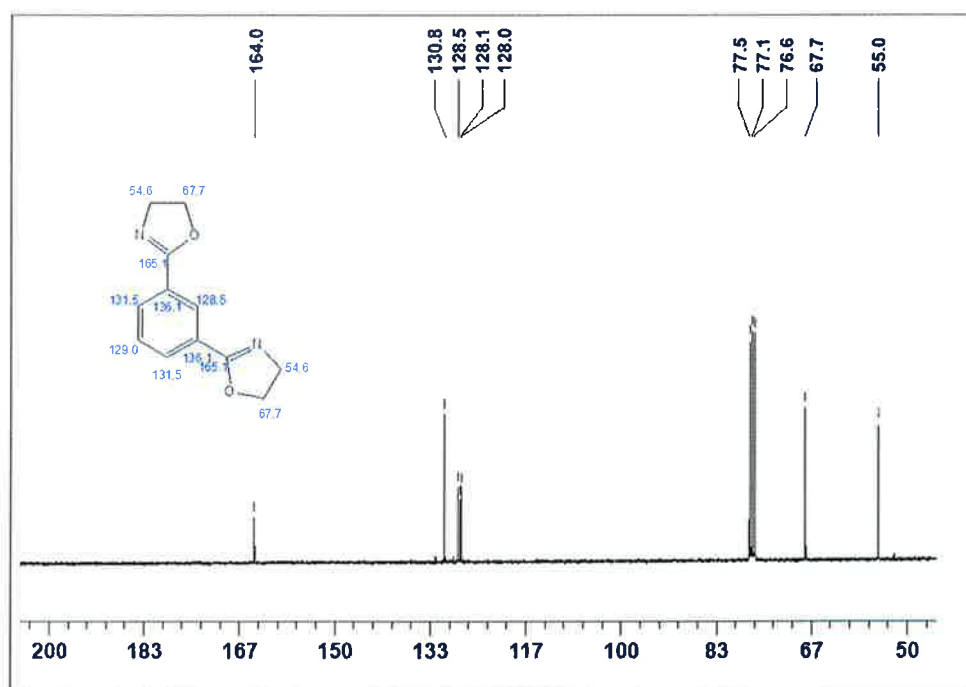
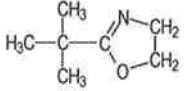
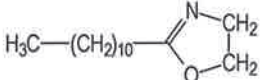
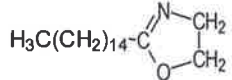
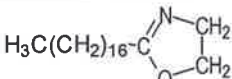
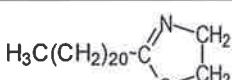
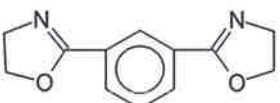
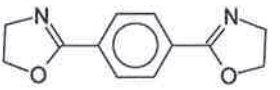


Abb. 3b: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Substanz 1,3-PBO, Syntheseprodukt (Vers.-Nr. 13/Tabelle 2)

Die Tabelle 2 enthält substanzspezifische Angaben sowie Analyseergebnisse aller Ligandenverbindungen, die für die Experimente zur Komplexbildung ausgewählt wurden. Neben fünf Ligandenverbindungen mit aliphatischer Sekundärstruktur waren die weiteren experimentellen Arbeiten auf die aromatischen Bis-(2-oxazoline) fokussiert, da mit diesen Produkten eine hohe thermische Stabilität erwartet werden konnte.

Tab. 2: Übersicht und Analysewerte von (2-Oxazolin)-Liganden mit aliphatischen und aromatischen Sekundärstrukturen

Prod.-Nr.	Ligand	Summenformel Schmelz-/Siedepunkt Elemente C, H, N, O	Molmasse/ Reinheit <sup>1)</sup> (%)
3	 Pivalinsäure-2-oxazolin	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO - - 66,1 10,31 11,0 12,58	127,1 -
12	 Laurinsäure-2-oxazolin	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NO F: 61,7 74,6 12,1 6,22 7,1 69,0 12,0 6,7	225,2 98
16	 Palmitinsäure-2-oxazolin	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO F: 95 °C 76,79 12,54 4,98 5,69 74,2 11,5 3,5	281,48 85
18	 Stearinsäure-2-oxazolin	C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> NO F: 70 °C 77,61 12,70 4,53 5,17 75,8 12,2 4,4	309,5 0
22	 Behensäure-2-oxazolin	C <sub>24</sub> H <sub>47</sub> NO F: 57 °C 78,83 12,96 3,83 4,38 78,30 13,4 3,7 gef.	365,6 90
13	 Isophthalsäure-bis-2-oxazolin	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> m <sub>p</sub> 148 °C 66,6 5,59 12,95 12,8 th. 65,1 5,43 12,54 gef.	248,3 98
14	 Terephthalsäure-bis-2-oxazolin	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> m <sub>p</sub> 238-241 °C 66,6 5,59 12,95 12,8 th. 66,2 5,58 12,75 gef.	248,3 96

<sup>1)</sup> nach konduktometrischer Bestimmung

### Synthese von Silbersalz-Organoligand-Komplexverbindungen (SOK)

Zur Synthese der Silbersalz-Organoligand-Komplexverbindungen (SOK) wurden die ausgewählten Ligandenverbindungen mit verschiedenen Silbersalzen (Variation des Anions) in Löseversuchen kombiniert. Dem Konzept folgend wurden Silbersalze, unter denen Silbernitrat die kommerziell verfügbarste Verbindung darstellt, verwendet, um das einwertige Silbersalz-Kation als antibakteriell wirksame Spezies in einer Komplexverbindung als Zentralteilchen mit Liganden zu stabilisieren. Untersucht wurden die Komplexbildungsreaktionen unter möglichst homogenen Bedingungen durch Fällung aus Lösungen oder Lösungsmittelgemischen.

### Synthese von SOK mit aliphatischen Ligandenverbindungen

Es wurden die Komplexbildungsreaktionen aus verschiedenen Kombinationen von Silbernitrat und den Ligandenverbindungen mit aliphatischer Sekundärstruktur (Verbindungen 12,16,18 und 22/Tabelle 2) untersucht. Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten war das Auffinden geeigneter Lösungsbedingungen, unter denen sich einerseits das anorganische Silbersalz, andererseits die organischen Liganden in einer Mischung vollständig auflösen und die Komplexbildung in möglichst homogener Phase stattfinden konnte. Die Komplexbildung selbst sollte nach folgendem Schema verlaufen:

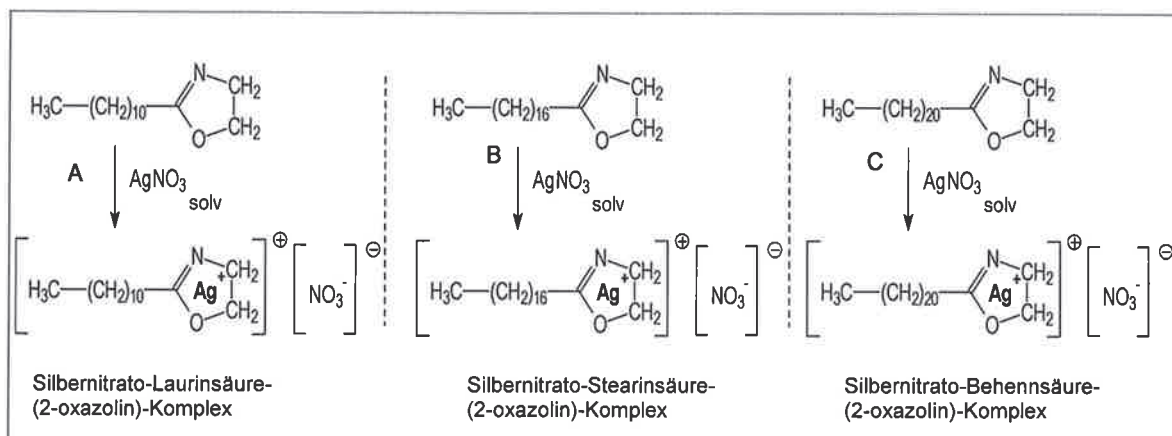


Abb. 4a: Reaktionsschema zur Bildung von Silbersalz-Alkylcarbonsäure-(2-oxazolin)-Komplexen

A: Laurinsäure-2-oxazolin als Organoligand (Produkt 12/Tabelle 2)

B: Stearinsäure-2-oxazolin als Organoligand (Produkt 18/Tabelle 2)

C: Behensäure-2-oxazolin als Organoligand (Produkt 22/Tabelle 2)

Es war erwartet worden, dass die Komplexbildung – sofern sie stattfindet – so verläuft, dass sich der heterozyklische Fünfring des 2-Oxazolinderivates als Elektronendonator an das Silberkation anlagert und eine stabile Wechselwirkungskonfiguration ausbildet, die Verbindung nach ihrer Bildung stabil ist und als Substanz isoliert werden kann. Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass auch mehrere Ligandenmoleküle um ein Zentralion angelagert werden könnten, wurde eine Vielzahl von Einzelversuchen mit entsprechender Folgeanalytik durchgeführt mit dem Ziel, formelreine und stöchiometrische Komplexverbindungen zu erhalten. Denkbar war bspw., dass Liganden mit kurzketziger aliphatischer Sekundärstruktur aus sterischen Gründen 2:1-Komplexe (Oxazolinring zu Silberion) bevorzugen, was zu einer erhöhten Stabilisierung des Silberions beitragen kann:

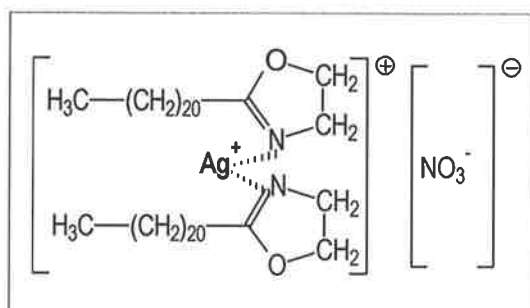


Abb. 4b:

Zusammensetzung eines Silbernitrat-Behensäure-(2-oxazolin)-Komplexes im stöchiometrischen Verhältnis 2 mol Ligand : 1 mol Silbernitrat

Die Experimente zur Komplexbildung wurden in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen durchgeführt, um die Einzelkomponenten vollständig in homogener Phase umsetzen zu können. In der Regel wurde so verfahren, dass das Silbersalz in wässriger ethanolischer Lösung vorgelegt und danach die Ligandenverbindung gelöst oder als Suspension zugegeben wurde. Verlief die Komplexbildung positiv, fällt der Komplex als Feststoff aus.

Analytische Untersuchungen mittels Elementaranalyse und Silbergehalts-Bestimmungen durch ICP-OES-Messungen an aufgeschlossenen Proben zur Zusammensetzung der Verbindungen haben ergeben, dass die Komplexverbindungen mit aliphatischen Liganden in einem molaren Verhältnis von 2:1 gebildet werden (Ligandenverhältnis bezogen auf 1 Silberatom), wie am Beispiel des SOK aus Silbernitrat und Behensäure-Ligand (22) nachgewiesen werden kann:

Elementare Zusammensetzung des SOK aus Silbernitrat und Ligand 22/Tab. 2:

Elemente (%):	C	H	N	Ag	Ligandenverhältnis (Lig./Silbern.)
<u>theor.:</u>	53,83	8,85	5,23	20,14	1:1
	40,87	6,72	5,96	30,58	1:2
	63,98	10,51	4,66	11,97	2:1
<b><u>gef.:</u></b>	<b>63,59</b>	<b>11,81</b>	<b>4,23</b>	<b>11,35</b>	<b>2:1.</b>

Aus einer Vielzahl von Umsetzungen von Silbernitrat in Kombination mit den Liganden (vgl. Tab. 2) hatte sich gezeigt, dass ausschließlich mit dem Behensäure-Derivat stabile, formelreine Zielverbindungen erhalten werden konnten. Wurden Liganden mit kürzerer Alkylkette eingesetzt, kam es nicht zur Isolierung reiner Silbersalzkomplexe. Auch eine Substitution des Nitratanions im Silbersalz brachte keine Verbesserung. Da in den parallel laufenden Untersuchungen zur Verarbeitung des Silbernitrat-Behensäure-Komplexes sowie in der Synthese von Entwicklungsprodukten mit aromatischer Sekundärstruktur wesentliche Fortschritte zu verzeichnen waren, wurde sich bei aliphatischen Liganden auf die labortechnische Entwicklung des C22-Additives konzentriert.

### ***Experimenteller Teil***

#### ***AgNO<sub>3</sub>-Behensäure-(2-oxazolin)-Komplex (A-22-N/Tabelle 3)***

In einer Rührapparatur werden in einer Mischung aus gleichen Volumenanteilen Ethanol und Wasser 1,69 g (0,01 mol) AgNO<sub>3</sub> eingetragen. Nach vollständiger Auflösung des Silbersalzes wird eine zuvor aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch und 7,3 g (0,02 mol) des Liganden (22) langsam zugegeben. Es wird 48 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gemischt. Der als Niederschlag gebildete Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol/Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,6 g (40 %)    Fp 77°C    Ag: 12%

Verhältnis Ligand/Ag (nach Elementaranalyse):    2:1.

## Synthese von Silbersalz-Organoligand-Komplexverbindungen mit aromatischen Ligandenverbindungen

In dieser Arbeitsrichtung wurden die Komplexbildungsreaktionen von Silbernitrat mit aromatischen Ligandenverbindungen (Verbindungen 13 und 14/Tabelle 2) untersucht. Die auf Isophthalsäure bzw. Terephthalsäure basierenden Rohstoffe verfügen über jeweils zwei heterozyklische Fünfringe, die mit dem Silberion als komplexes zentralteilchen in Wechselwirkung treten können. Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten war das Auffinden geeigneter Lösungsbedingungen für die Substanzen, um aus homogener Lösung die Umsetzung zu starten. Die Komplexbildung selbst sollte nach dem Schema der Abb. 5 verlaufen:

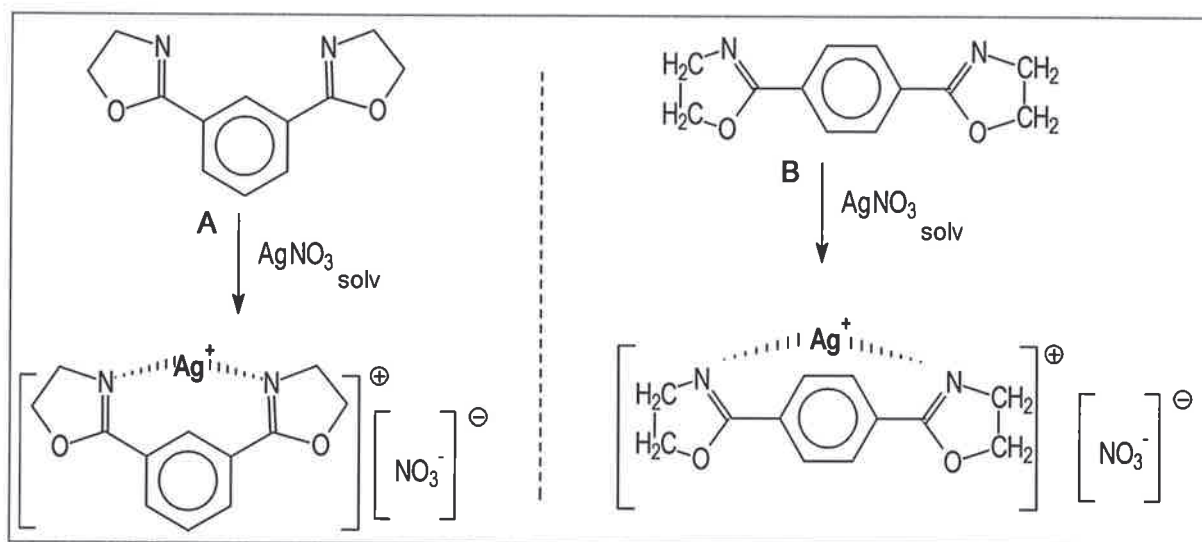


Abb. 5: Synthese von aromatischen Dicarbonsäure-bis-(2-oxazolin)-Silbersalz-Komplexverbindungen (schematisch)

A: Isophthalsäure-bis-(2-oxazolin) als Organoligand

B: Terephthalsäure-bis-(2-oxazolin) als Organoligand

Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, dass die „zweiwertigen“ (Wertigkeit: Anzahl der 2-Oxazolinringe pro Ligandmolekül) Verbindungen schwerer in Lösung zu bringen sind, aber auf Grund ihrer Mehrzähnnigkeit eine höhere Komplexbildungsneigung gegenüber dem Silberion besitzen, was kürzere Umsetzungszeiten zur Folge hatte. Als ein weiterer Vorteil des aromatischen Charakters dieser Additivgruppe erwies sich deren höhere Hitzestabilitäten im Hinblick auf eine thermoplastische Verarbeitung mit Polymeren bei höherer Temperatur. Die Darstellung erfolgte wiederum durch Mischen von Lösungen oder Suspensionen der Einzelkomponenten. Die Umsetzung erfolgt im molaren Verhältnis 1:1.

Im Detail wurden die Silbersalzkomplexe nach folgenden Arbeitsvorschriften hergestellt:



**Experimenteller Teil****AgNO<sub>3</sub>-(1,3-PBO)-Komplex (A-13-N/Tabelle 3)**

In einer Rührapparatur werden in einer Mischung aus gleichen Volumenanteilen Ethanol und Wasser 1,69 g Silbernitrat aufgelöst. Anschließend wird unter Rühren eine Lösung von 2,1 g Ligand langsam zugegeben. Unter Rühren bildet sich der Komplex, der als Feststoff nach 5 Stunden isoliert und aufgearbeitet wird.

A: 2,7 g (71%)      F: 270 °C

Elemente (%):	C	H	N	Ag	Ligandenverhältnis
theor.:	37,33	3,13	10,88	27,94	1:1
	25,92	2,18	10,08	38,8	1:2
	47,86	4,02	11,63	17,91	2:1
gef.:	<b>37,14</b>	<b>3,47</b>	<b>10,94</b>	<b>26,6</b>	<b>1:1</b>
Verhältnis Ligand/Ag (nach Elementaranalyse):					1:1

Der Silbernitrate-Komplex mit dem auf Terephthalsäure basierenden Liganden wurde auf ähnliche Weise erhalten, es resultierte ebenfalls eine Verbindung mit einem molaren Verhältnis Ligand zu Silbersalz von 1 zu 1:

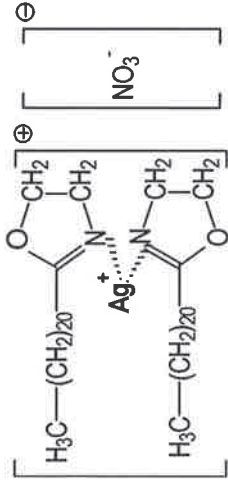
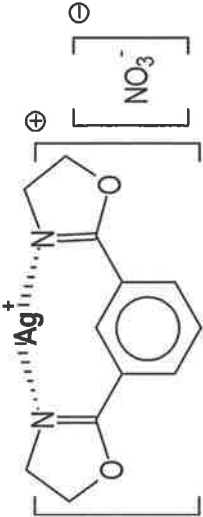
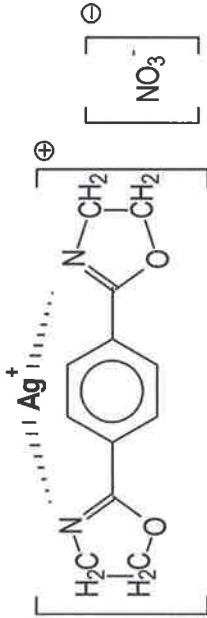
**AgNO<sub>3</sub>-(1,4-PBO)-Komplex (A-14-N/Tabelle 3)**

In einer Rührapparatur werden in einer Mischung aus gleichen Volumenanteilen Ethanol und Wasser 1,69 g Silbernitrat aufgelöst. Anschließend wird unter Rühren eine Lösung von 2,1 g Ligand langsam zugegeben. Unter Rühren bildet sich der Komplex, der als Feststoff nach 5 Stunden isoliert und aufgearbeitet wird.

A: 2,3 g (60 %)      F: 279 °C

Elemente (%):	C	H	N	Ag	Ligandenverhältnis
theor.:	37,33	3,13	10,88	27,94	1:1
	25,92	2,18	10,08	38,8	1:2
	47,86	4,02	11,63	17,91	2:1
gef.:	<b>37,28</b>	<b>3,31</b>	<b>10,94</b>	<b>25,4</b>	<b>1:1</b>
Verhältnis Ligand/Ag (nach Elementaranalyse):					1:1

Tabelle. 3: Übersicht synthetisierter Silbernitrat-Organoligand-Komplexverbindungen  
mit aliphatischer und aromatischer Sekundärstruktur

Bezeichnung	Silbernitrat-Organoligand-Komplex	Schmelzpunkt (°C)	Ag-Gehalt (%)	Stöch. Lig.:Ag <sup>1)</sup>	Elementaranalyse C H N Ag (%)	Ausbeute (%)	Farbe
(A-22-N)	 <p>M: 901,6    C<sub>48</sub>H<sub>94</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub></p>	77	11,3	2:1	63,98 10,51 4,66 11,97 (theor.) 63,59 11,81 4,23 11,35 (gef.)	40	weißer Feststoff
(A-13-N)	 <p>M: 386,1    C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub></p>	270	27,9	1:1	37,33 3,13 10,88 27,94 (theor.) 37,14 3,47 10,94 26,6 (gef.)	71	weißer Feststoff
(A-14-N)	 <p>M: 386,1    C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub></p>	279	27,8	1:1	37,33 3,13 10,88 27,94 (theor.) 37,28 3,31 10,94 25,4 (gef.)	60	weißer Feststoff

<sup>1)</sup> Angabe des Verhältnisses Ligand (organ. Substanz, mol) : 1 mol Ag-Ion

### ***Untersuchungen zur Charakterisierung und Stabilität der SOK***

Neben Analysen zur stöchiometrischen Zusammensetzung der entwickelten Silberkomplexe mittels Elementaranalyse waren weitere Untersuchungen darauf ausgerichtet, Informationen auf experimenteller Basis zur Beständigkeit und chemischen Konstitution der Silbersalzkomplexe bei Lagerung oder Luftkontakt zu gewinnen. Proben der hergestellten Verbindungen wurden für mehrere Wochen unter Luftzutritt oder normalem Tageslicht aufbewahrt und Verfärbungen bzw. Änderungen in den thermischen Materialeigenschaften beurteilt. Es wurde festgestellt, dass alle Silberverbindungen thermisch stabil waren, aber gegen Lichtexposition geschützt gelagert werden müssen.

Darüber hinaus waren spezielle analytische Arbeiten darauf gerichtet, die chemische Stabilität der als Liganden verwendeten heterozyklischen 2-Oxazolinstruktur zu bewerten. Der Fünfring des Ligandenmoleküls sollte entsprechend des Konzeptes als Komplexbildner für Silberionen fungieren, selbst jedoch nicht bspw. durch das angelagerte Silberion möglicherweise katalysierte Ringöffnungsreaktionen eingehen. Da die konduktometrische Analyse zur Quantifizierung von 2-Oxazolinstrukturen bereits zu deren Reinheitsbestimmung herangezogen wurde kam diese Analysenmethode erneut zur Anwendung, um in den formulierten Silbersalzkomplexen deren intakte Fünfringstrukturen nachzuweisen. Diese erweiterte Nutzung der Methode führte zu dem positiven Ergebnis, dass die unveränderte chemische Ligandenstruktur in den Zielverbindungen tatsächlich vorliegt.

In den Abbildungen 6a und 6b sind typische Bestimmungskurven der freien Bis-(2-oxazoline) 1,3-PBO und 1,4-PBO dargestellt. Ist der Oxazolin-Fünfring intakt, nimmt die im Gemisch gemessene Leitfähigkeit mit Zugabe der Titratorlösung durch chemische Veränderung des Perchlorsäureanions infolge Ringöffnungsreaktion mit 2-Oxazolin zunächst etwas ab. Wenn alle 2-Oxazoline vollständig abreagiert haben steigt dieser Wert sprunghaft an.

Die hergestellten Silberkomplexe zeigen ähnlich Titrationsgrafiken (Abbildungen 7 und 8). Mit steigender Zugabemenge an Perchlorsäurelösung bleibt die Leitfähigkeit in der Lösung zunächst unverändert, weil die Perchlorsäure für die Ringöffnungsreaktion der 2-Oxazoline aufgebraucht wird. Ist kein Oxazolin mehr vorhanden steigt die Leitfähigkeit an. Diese Analyse belegen, dass in den Silberkomplexverbindungen A-13-N und A-14-N die Ligandenstrukturen des Heterozyklus intakt sind. In der Verbindung A-14-N betrug der Gehalt noch 94 %.

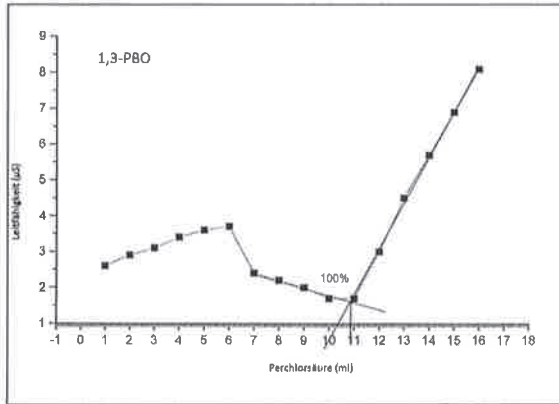


Abb. 6a: Titrationskurve von 1,3-PBO

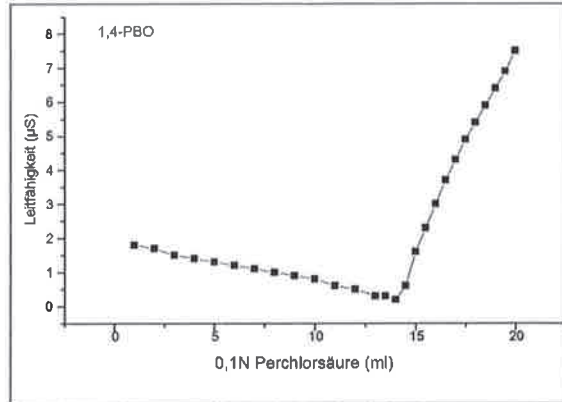


Abb. 6b: Titrationskurve von 1,4-PBO

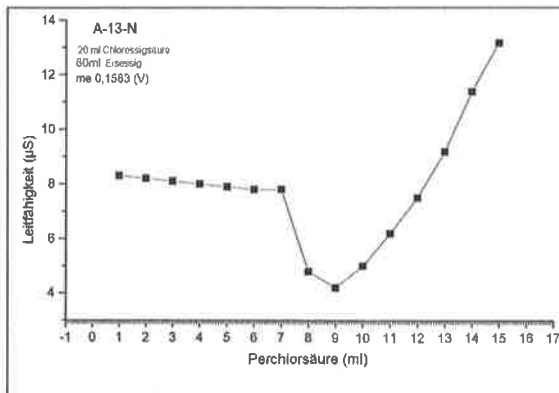


Abb. 7: Titrationskurve des Silberkomplexes (A-13-N)

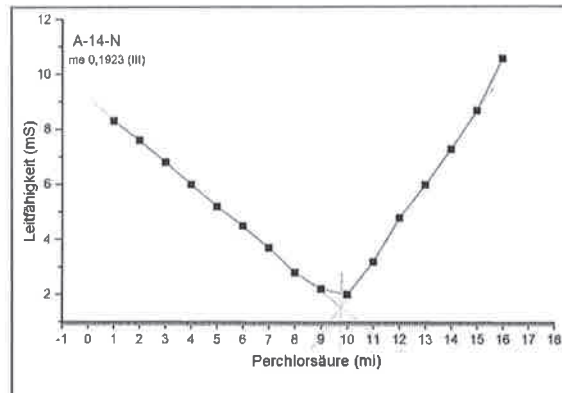


Abb. 8: Titrationskurve des Silberkomplexes (A-14-N)

## Verarbeitung von Silbernitrat-Organoligand-Komplexverbindungen mit Polyamid 6 und -66 zu Textilfilamenten

### Materialien

Die entwickelten Silbernitrat-Organoligand-Komplexverbindungen (Tabelle 3) wurden in thermoplastischen Verarbeitungsprozessen mit PA 6- und -66-Basismaterialien verarbeitet. Schwerpunkt war die Herstellung von Silbermodifizierten Granulaten aus Mischungen der Polyamide mit den Entwicklungsprodukten in verschiedenen Konzentrationen, deren Compoundierung und die Verarbeitung dieser Materialien zu textilen Multifilamenten mittels Schmelzspinntechnologien.

Als polymere Basismaterialien wurden PA 6 (Ultramid B32 01/BASF) sowie PA 66 (Ultramid AS 2700/BASF) verwendet. Die Produkte wurden vor der Verarbeitung bei einer Temperatur von 80 °C und einem Vakuum < 0,5 mbar auf eine Restfeuchte unter 0,04 (PA 6) bzw. 0,08 (PA 66) Masse-% getrocknet.

Sie wiesen nach unserer Analytik folgende Kenndaten auf:

Parameter	PA 6	PA 66
	B32/01	AS 2700
Relative Lösungsviskosität (LV):	3,07	2,76 (Schwefelsäure)
Carboxylendgruppen ( $\mu\text{equ/g}$ ):	46,6	83,9
Aminoendgruppen ( $\mu\text{equ/g}$ ):	31,2	48,2
Feuchtegehalt: (%):	0,039	0,069
Schmelzpunkt (DSC, °C):	223	259

## Verarbeitungstechnologien

### Compoundierung

Für eine homogene Einarbeitung der SOK erfolgte zunächst eine Compoundierung der Komponenten zur Herstellung von Silber-modifizierten Polyamidgranulaten für die Filamentherstellung. Verwendet wurde ein Doppelschneckenextruder Typ Rheomex PTW16/25 der Fa. Thermo Haake, um eine homogene Verteilung der Zusatzstoffe in der Polymermatrix zu realisieren. Die Zusatzstoffe wurden über eine volumetrische Dosierung mittels Förderschnecke den Matrixpolymeren mit vorgegebenen Gehalten zugeführt und der resultierende Polymerstrang nach Durchlaufen eines Wasserbades granuliert.



Abb. 9: DSE Rheomex PTW16/25 (links); mit aufgeklapptem Extruderrohr (rechts)

Quelle: <http://www.thermo.com/>

Die Maschineneinstellungen für die Compoundierung waren:

Drehzahl Extruderschnecken:	100 min <sup>-1</sup>
Drehzahl Dosierschnecke:	15 min <sup>-1</sup> (entspr. 2,0 kg/h)
Temperatur Heizzonen 1-4:	250/270/260/250 °C (PA 6)
	270/290/280/270 °C (PA 66)
Temperatur Düse:	250/270 °C (PA 6/66)
Schmelzetemperatur:	260/280 °C (PA 6/66).



## Spinnprozesse

Die modifizierten Granulate (Compounds bzw. Masterbatches) wurden nach wiederholtem Trocknungsprozess durch Schmelzspinnprozesse zu textilen Multifilamenten oder auch in einem speziellen Bi-Komponenten (Bi-Ko)-Schmelzspinnprozess zu sog. Bi-Komponent-Multifilamenten verarbeitet.

Verwendet wurde in eine Hochtemperaturschmelzspinnanlage der Firma FET/Leeds, Ltd.:

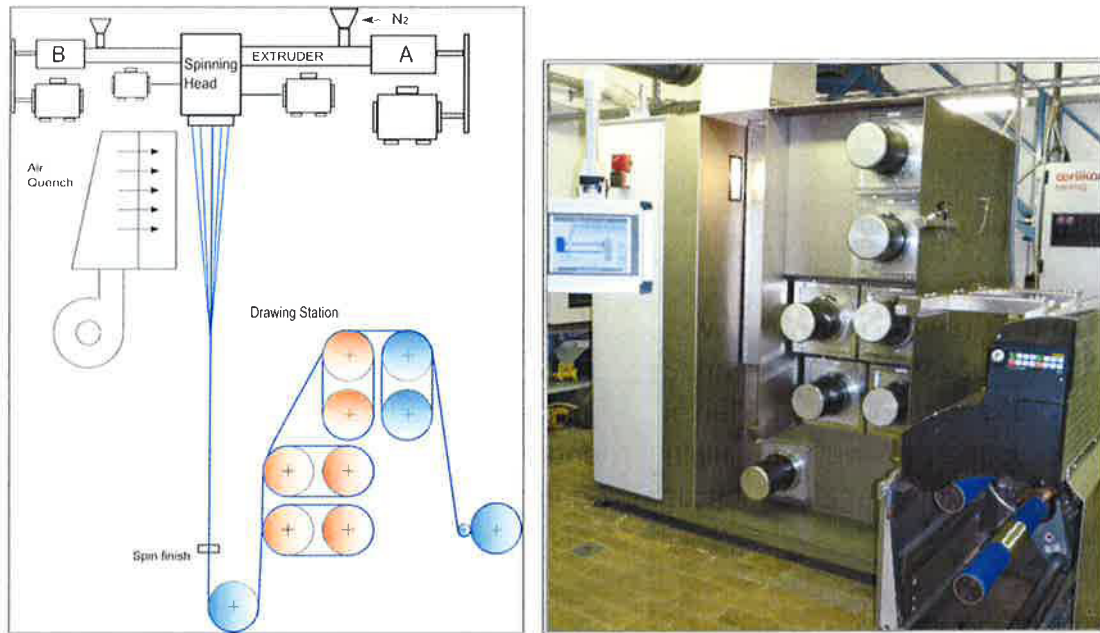


Abb. 10: Pilot-Schmelzspinnanlage FET

Die Spinnanlage verfügt über folgende Komponenten:

Tab. 4: Technische Daten BiKo-Schmelzspinnanlage FET

Komponente	Parameter
Extruderschnecken	Ø 25mm / Ø 30mm, L/D 30:1
Massetemperatur	max. 450 °C
Kühlung	Wassermantel
Schneckendrehzahl	0 – 70 min <sup>-1</sup>
Heizzonen	4 / 4
Spinnpumpe	2,4 ccm/U / 4,0 ccm/U
Düsenpaket	Ø 114,5 mm
Anblasschacht	(1200 x 400 x 250) mm
Präparationssystem	2 x 0,03 ccm/U
Lieferwalze	max. 6.000 m/min; unbeheizt
Reckwerk	max. 6.000 m/min
3 Galettenduos	induktionsbeheizt; max. 200 °C
1 Galettenduo Relaxierung	unbeheizt
Wickler I geschw.	2.500 – 6.000 m/min
Wickler I Hülsenmaße	(300 x 94 x 6) mm
Wickler II geschw.	max. 1.500 m/min
Wickler II Hülsenmaße	(175 x 144 x 6) mm

Die Ausstattung dieser Spinnapparatur mit zwei Extrudern, zwei Spinnpumpen und zwei separaten Schmelzeleitungen zum Düsenpaket, in dem speziell konstruierte Bikomponenten-Düsen platziert werden können, erlaubt Grundlagenuntersuchungen zur „online“- Generierung von Multifilamenten, Filamenten mit strukturierten Querschnitten, insbesondere sogenannte Bikomponentenfilamente mit kombinierbaren Eigenschaftsprofilen zweier unterschiedlicher Polymersysteme, einschl. dabei realisierbarer neuartiger Polymer- und Eigenschaftsmodifizierungen und deren direkte Implementierung in ein und demselben Faden.

Die industriell üblichen Herstellungsverfahren von Glattgarnen, Partially Oriented Yarn [POY] sowie Fully Drawn Yarn [FDY], können anlagentechnisch nachgestellt werden. Auch die Herstellung von Low Oriented Yarn [LOY] mit separater Nachverstreckung ist realisierbar. Die Spinnanlage stellt bei Untersuchungen von Varianten kontinuierlicher Prozessführung einen vernünftigen Kompromiss zwischen Spinnhöchstgeschwindigkeit (bis **6.000 m/min**), Hochtemperaturbereich (bis **450 °C**), Variabilität in der Filamentbeschaffenheit bezüglich der Eigenschafts- und Querschnittsstrukturierung („segmented pie“; „side by side“; „core shell“, „island in the sea“) und dem erforderlichen Materialaufwand einerseits sowie der wissenschaftlich-technologischen Relevanz, des Informationsgehalts und der Erkenntnistiefe sowie der prinzipiellen Machbarkeit einer Maßstabsübertragung, dem „upscaling“, der auf dieser Grundlage und mit diesem Equipment erarbeiteten Resultate andererseits dar.

Im Rahmen des abgeschlossenen Vorhabens wurden die relevanten Spinnverfahren POY, FDY, LOY sowie das Bi-Ko-Spinnverfahren unter Einsatz des Silber-haltigen Additives A-13-N untersucht und im Hinblick auf die Machbarkeit eines technologisch in den Industriemaßstab übertragbaren Prozess geprüft.

### ***Fasercharakterisierung***

Zur Spinnprozessoptimierung bzw. Charakterisierung ausgesponnener Filamente und Versuchsmaterialien wurde eine Faserzugprüfung durchgeführt. Dafür wurde ein Prüfgerät Typ Zwick Z 005 der Zwick/Roell GmbH eingesetzt und nach DIN EN ISO 2062 die Bruchkraft  $F_B$ , die Bruchdehnung  $\epsilon_B$ , die feinheitsbezogene Zugkraft  $R_h$  sowie der Anfangsmodul  $J_0$  ermittelt und damit das Kraft-Dehnungs-Verhalten (KDV) bestimmt. Die dazu notwendigen Feinheitsbestimmungen erfolgten durch Abwiefen von je 100 m Fadenlänge, Wägen dieser Proben mittels Präzisionswaage und Berechnung der Feinheit in dtex. Die Einspannlänge betrug 250 mm, die Prüfgeschwindigkeit 250 mm/min.

## Multifilamente auf Basis von Polyamid 6 (PA 6)

### Filamentherstellung durch Schmelzspinnen mit Additivkomplex

Die Erspinnung von PA 6-Multifilamenten erfolgte durch Einspeisung der mit SOK biozid funktionalisierten Polymergranulate als Spinnmasse in den Medienstrom der Spinnmaschine am Extruder. Dort wird das Material aufgeschmolzen, die Schmelze homogenisiert und über eine beheizte Leitung schließlich dem Spinnkopf zugeführt. Durch Auspressen aus einer Spinndüsenplatte mit festgelegter Anzahl von Einzelbohrungen entsteht ein Multifilamentkabel mit der gewünschten Anzahl von Kapillarfäden. Durch Abkühlung der aus den Düsenbohrungen austretenden Schmelze entstehen die Filamente beim Erstarren der Spinnmasse. Ein nachfolgender Verstreckprozess des Multifilamentkabels bewirkt im Faden eine Polymerorientierung, welche die mechanischen Eigenschaften prägt. Die Verstreckung kann in einer Stufe oder in zwei Stufen erfolgen. Der Spinnprozess wird dann durch Aufspulen des Multifilamentkabels auf Spulen mittels Wickler abgeschlossen.

In einer Versuchsreihe wurde PA 6 B32/01 mit dem Additivkomplex (A-13-N) in den Konzentrationen 0,25 bzw. 0,50 % Zusatz versetzt und compoundiert. Nach einer Aufarbeitung der Spinnmasse erfolgte der Filamentspinnprozess. Im Vergleich zum Standardmaterial ohne Additiv konnte nach Absenkung der Spinnkopftemperatur um 5 K auf 265 °C ein stabiler Spinnprozess gefahren werden, die Verstreckgrenze lag mit 1:3,4 bei einem für das Material ohne Additiv üblichen Wert. Die mechanischen Eigenschaften der Filamente waren in den Parametern Festigkeit und Modul erniedrigt:

Tab. 5: Spinnprozess und Faserkennwerte PA 6

Parameter	PA6 B32	0,25% A-13-N	0,50% A-13-N
Streckgrenze [1:x]	3,4	3,4	3,4
stabiler Lauf [1:x]	2,7	2,5	2,5
Feinheit [dtex]	70,7	72,5	66,2
Kraft [N]	70,7	2,16	1,73
Dehnung [%]	61,8	96,1	99,8
Zugfestigkeit [cN/tex]	43,04	29,80	26,15
E-Modul [MPa]	2856	1847	1638

Diese Spinnexperimente dienten zur Erfassung erster grundlegender Erkenntnisse hinsichtlich der Machbarkeit eines Filamentspinnprozesses unter Zusatz der Entwicklungsprodukte. Die Additivkonzentrationen wurden bewusst relativ hoch gewählt, um eine signifikante Rückkopplung zur Prozessstabilität einerseits, andererseits zur Wirksamkeit des Silbereintrages für eine biozide Funktionalisierung erfassen zu können.

### **Prüfung auf antibakterielle Wirksamkeit nach DIN EN ISO 20743:2007**

Die über den Zusatz der Silberkomplexverbindung A-13-N mit Silberionen ausgerüsteten PA 6-Multifilamente wurden auf antimikrobielle Wirksamkeit hin untersucht. Dazu wurden Filamentproben von den Spinnspulen abgenommen und in Anlehnung an die DIN EN ISO 20743:2007 „Textilien - Bestimmung der antibakteriellen Wirkung antibakteriell behandelter Erzeugnisse“ geprüft.

Die Norm 20743:2007 legt quantitative Prüfverfahren zur Bestimmung der antibakteriellen Wirkung antibakteriell behandelter Textilien fest und ist anwendbar auf alle textilen Erzeugnisse, einschließlich Fasern.

Zunächst wurden je 3 x 0,4 g des Prüf- bzw. Kontrollmaterials (PA 6-Filament) eingewogen und in 50 ml-Zentrifugenröhrchen überführt. Nach Autoklavieren der Proben bei 121 °C und 103 Pa für 20 min erfolgte die Zugabe von 200 µl eines Norm-geforderten Testbakteriums (Inokulum) mit einer definierten Keimzahl von  $1-3 \times 10^5$  KBE (Kolonie-bildende Einheiten) pro ml. Unmittelbar nach Beimpfen wurde die Ausgangszellzahl auf den Kontrollproben ermittelt. Nach 24-stündiger Inkubation bei 37 °C wurden die Bakterien mit einer festgelegten Menge (10 ml) Suspensionslösung vom Prüfmaterial abgeschwemmt. Die in der Suspensionslösung vorliegende Zahl koloniebildender Einheiten (KBE/ml) wurde ebenfalls ermittelt und in dekadischen Logarithmen dargestellt. Die Bestimmung antimikrobielle Wirksamkeit [A], sowie die Beurteilung des Materials erfolgten entsprechend der, in der Norm vorgegebenen, Berechnungsformeln:

$$A = (\log 24h_{\text{Kontrolle}} - \log 0h_{\text{Kontrolle}}) - (\log 24h_{\text{Probe}} - \log 0h_{\text{Kontrolle}}) = F - G$$

$$\text{Hemmung [\%]} = (\log 24h_{\text{Kontrolle}} - \log 24h_{\text{Probe}} / \log 24h_{\text{Kontrolle}}) * 100$$

A = antibakterielle Aktivität

$\log 0h_{\text{Kontrolle}}$  = durchschnittlicher Logarithmus der Bakterienzahl (Zellen/cm<sup>2</sup>) der Kontrolle nach 0h

$\log 24h_{\text{Kontrolle}}$  = durchschnittlicher Logarithmus der Bakterienzahl (Zellen/cm<sup>2</sup>) der Kontrolle nach 24h

$\log 24h_{\text{Probe}}$  = durchschnittlicher Logarithmus der Bakterienzahl (Zellen/cm<sup>2</sup>) der Probe nach 24h

F = Zunahme-Wert auf dem Kontrollgewebe  $((\log 24h_{\text{Kontrolle}} - \log 0h_{\text{Kontrolle}}))$

G = Zunahme-Wert der antibakteriell behandelten Probe  $(\log 24h_{\text{Probe}} - \log 0h_{\text{Kontrolle}})$

Untersucht wurden die Silber-haltigen Filamentproben im Vergleich zu zwei Kontrollfasern – der nicht-dotierten PA 6-Probe und einem Polyestermaterial. Die erhaltenen Ergebnisse enthält die Tabelle 6, eine grafische Auswertung ist in der Abbildung 11 dargestellt:

Tab. 6: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6-Filamenten mit Silberionen-Dotierung  
173-0,5% A-13-N; 172-0,25% A-13-N; 172-PA-6 Vergleichsprobe

<i>K. pneumoniae</i>								
Proben- bezeichnung	MW [KBE/ml]		log <sub>10</sub> MW		F	G	A	STABW <sub>A</sub>
	0h	24h	0h	24h				
Polyester	9,93E+04	1,60E+08	5,00	8,18	3,19	3,19	0,00	0,19
172	-	6,73E+07	-	7,80	-	2,81	0,38	0,20
173 0,5% A-13-N	-	2,07E+03	-	2,25	-	-2,74	5,93	1,98
174 0,25% A-13-N	-	0,00E+00	-	0,00	-	-4,99	8,18	0,00

<i>S. aureus</i>								
Proben- bezeichnung	MW [KBE/ml]		log <sub>10</sub> MW		F	G	A	STABW <sub>A</sub>
	0h	24h	0h	24h				
Polyester	2,14E+05	8,20E+07	5,33	7,90	2,58	2,58	0,00	0,11
172	-	6,47E+07	-	7,77	-	2,44	0,14	0,26
173 0,5% A-13-N	-	1,33E+03	-	2,18	-	-3,15	5,73	1,89
174 0,25% A-13-N	-	5,23E+03	-	2,37	-	-2,95	5,53	2,14

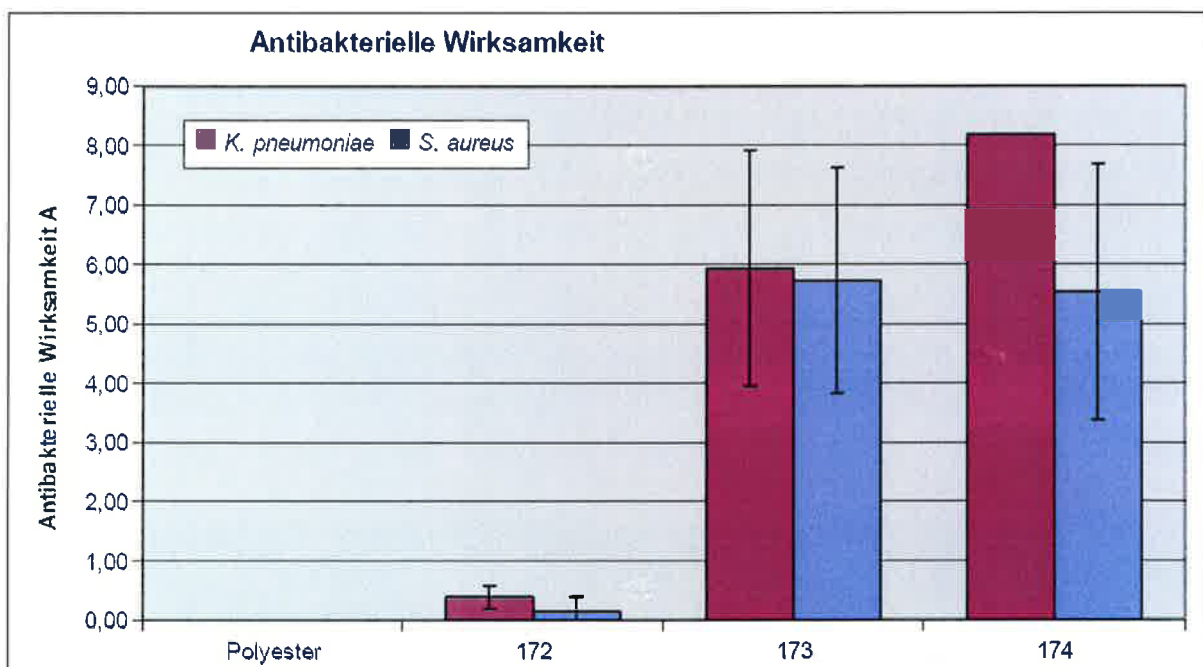


Abb. 11: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6-Filamenten mit Silberionen-Dotierung  
173-0,5% A-13-N; 172-0,25% A-13-N; 172-PA-6 Vergleichsprobe

Die Materialien wurden gegen das gram-positive Bakterium *Staphylococcus aureus* und den gram-negativen Keim *Klebsiella pneumoniae* getestet. Die Kontrollfasern (Polyester und PA 6 ohne Additiv/172) zeigten keine wachstumshemmenden Eigenschaften. Dagegen wiesen die Filamentproben mit Zusatz von 0,25% und 0,5 Masse-% des Additives A-13-N vergleichbare starke antibakterielle Wirksamkeiten auf.



## Multifilamente auf Basis von Polyamid 6.6 (PA 6.6)

### Filamentherstellung durch Schmelzspinnen mit Additivkomplex

Auf der Basis der mit PA 6-Multifilamentsoinnprozesses erhaltenen Resultate wurden die experimentellen Arbeiten erweitert und mit Polyamid 6.6 (AS 2700) fortgesetzt. In einer Versuchsserie zur Filamentherstellung wurden die Additivierungsgrenzen des Silbernitrat-Organoligand-Komplexes A-13-N zwischen 0,09 und 2,7 Masse-% festgelegt. Mit diesem Additiv wurde ein Masterbatch compounding, mit welchem durch entsprechende Zumischungen folgende Konzentrationsabstufungen eingestellt wurden:

<b>Ma-% A-13-N:</b>	0,09	0,18	0,27	0,36	0,54	0,72	1,08	1,8	2,7
<b>ppm Ag:</b>	250	500	750	1000	1500	2000	3000	5000	7500

Die technologischen Prozessdaten von der Filamentherzeugung bis zur Fasercharakterisierung sind in den Tabellen 7a-c zusammengefasst.

Tab. 7a: Spinnprozess Multifilamente PA 6.6, Maschinenparameter  
Spinnanlage FET, Additiv A-13-N

Datum	25.10.2011					Spinnpumpe:	1,2 cm³ /U	
Material	PA66 AS2700							
Düse	48Lx200µm							
Filter	15µm kurze Verweilzeit							
	T1	T2	T3	T4	Einheit	Galetten	Soll:	Einheit
Zone 1	260				°C	Lieferwalzen	1000	m/min
Zone 2	280				°C	Galettenduo 1	---	m/min
Zone 3	280				°C	Galettenduo 2	---	m/min
Meßkopf	270				°C	Galettenduo 3	---	m/min
Schmelze Mk	270				°C	Temp. G.-Duo 1	---	°C
Schmelzeleitung	305				°C	Temp. G.-Duo 2	---	°C
Spinnkopf	310				°C	Umschl. Lieferw.	5	
Nachheizstr.					--- °C	Umschl. G.-Duo 1	---	
Extruderschnecke					Druckreg. U/min	Umschl. G.-Duo 2	---	
Spinnpumpe					18,0 U/min	Umschl. G.-Duo 3	---	
Präparationspumpe					4,0 U/min	Sahm-W./LFW42		m/min
Druck Meßkopf					30 bar	Changierung	1000	DH/min
Granulatvorbereitung	80°C, p< 0,5mbar 16 h; Feuchte 0,05% Wasser							

Alle Materialvarianten konnten mit konstanten Prozessparametern gefahren werden. Der Zusatz des Additives hatte keine negative Auswirkungen auf den Spinnprozess. Es wurden Multifilamentkabel mit jeweils 48 Einzelkapillarfäden und einem Titer von 220 dtex ersponnen. Es wurden Spinnspulen mit einer Arbeitsgeschwindigkeit von 1000 m/min hergestellt. Die Filamentkabel konnten mit einem Verstreckverhältnis von 1:3 stabil verstreckt werden. Durch den Streckprozess nahm der Titer der Kabel auf ca. 70-72 dtex ab, die Kapillarfadendurchmesser betrugen nach diesem Schritt ca. 13 µm.

Tab. 7b: Streckprozess Multifilamente PA 6.6,  
Spinnanlage FET, D1-80°C / D2-140°C D3 - 500 m/min

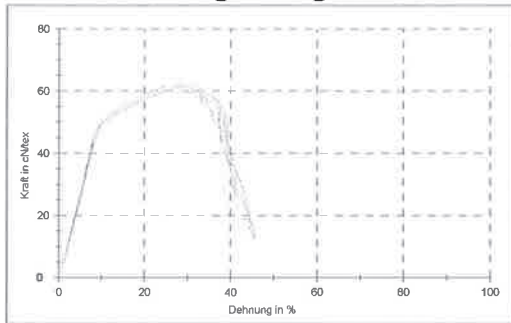
Material PA 66/A-13-N	Reckgrad [1:x]	Feinheit [dtex]	Durchmesser [µm]	Prozess
PA66 Vergleich	3,0	71,6	12,9	stabil
+0,09% A-13-N	3,0	70,7	12,8	stabil
+0,18% A-13-N	3,0	70,5	12,8	stabil
+0,27% A-13-N	3,0	71,4	12,9	stabil
+0,36% A-13-N	3,0	70,2	12,7	stabil
+0,54% A-13-N	3,0	72,3	12,9	stabil
+0,72% A-13-N	3,0	71,4	12,9	stabil
+1,08% A-13-N	3,0	72,7	13,0	stabil
+1,80% A-13-N	3,0	72,5	13,0	stabil
+2,70% A-13-N	3,0	72,2	12,9	stabil

Tab. 7c:, Zugprüfung verstreckte Multifilamente PA 6.6  
Prüfgerät Zwick Z 005 DIN EN ISO 2062

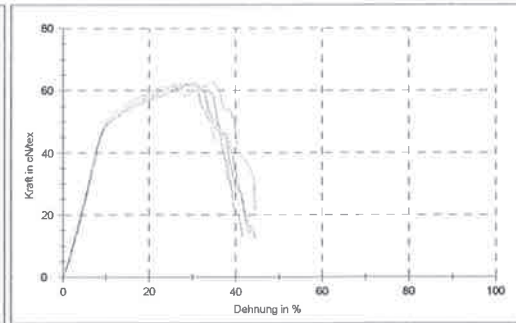
Material	Kraft [N]	Bruchdehnung [%]	Zugfestigkeit [cN/tex]	E-Modul [MPa]
PA66 Vergleich	4,5	29,0	62,4	4594
+0,09% A-13-N	4,4	29,5	61,9	3993
+0,18% A-13-N	4,2	20,5	59,0	4618
+0,27% A-13-N	4,4	24,4	62,1	4428
+0,36% A-13-N	4,2	30,9	60,4	4636
+0,54% A-13-N	4,4	27,2	60,9	4901
+0,72% A-13-N	4,3	30,1	60,3	4847
+1,08% A-13-N	3,8	25,8	52,5	4562
+1,80% A-13-N	3,7	31,9	51,3	4612
+2,70% A-13-N	3,6	34,3	49,3	4714

Im Zugversuch aufgezeichnete Messwerte fallen als Kraft-Dehnungs-Grafiken an. Die Kurvenverläufe geben Aufschluss über Toleranzen und die Gleichmäßigkeit der Filamentproben. Die erhaltenen Ergebnisse mit diesen Silber-dotierten Materialien zeigen, dass insgesamt ein stabiler Spinnprozess möglich war und textile Filamente mit gleichmäßigen, hohen Fasereigenschaften ersponnen werden konnten.

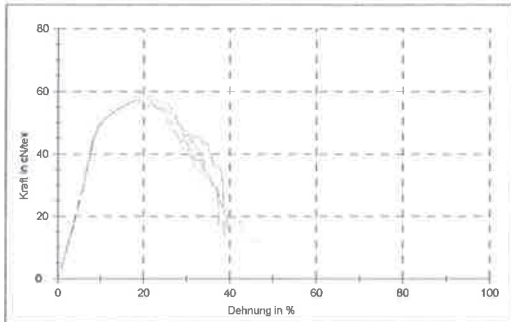
### Kraft-Dehnungs-Diagramme verstreckte Filamente



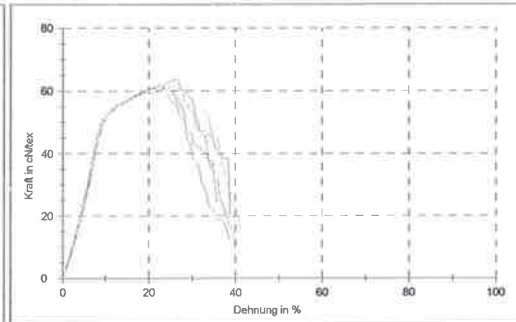
PA66 Vergleich



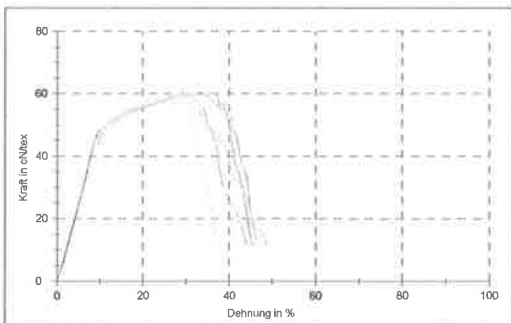
PA66+0,09% A-13-N



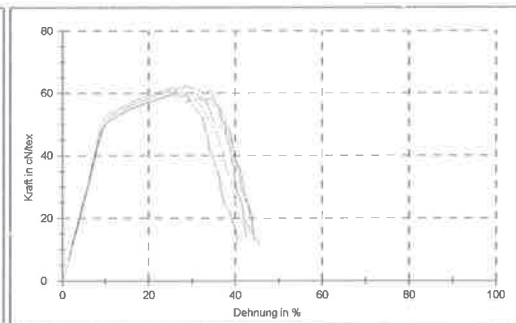
PA66+0,18% A-13-N



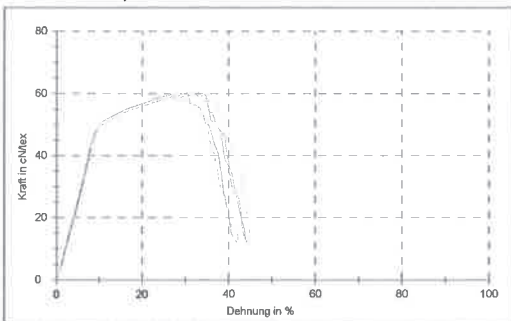
PA66+0,27% A-13-N



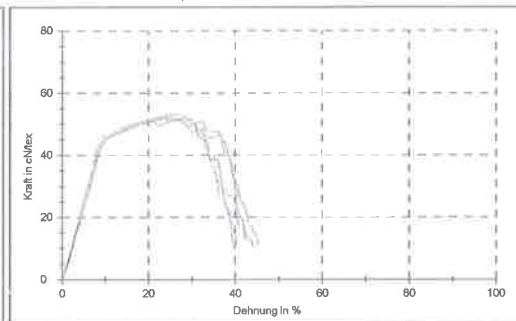
PA66+0,36% A-13-N



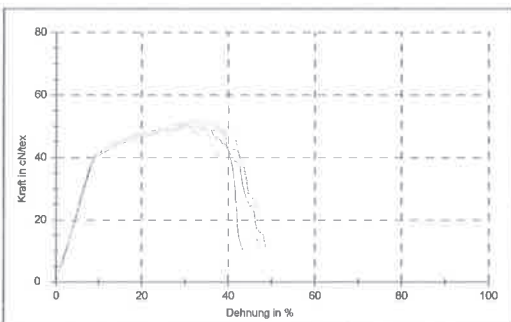
PA66+0,54% A-13-N



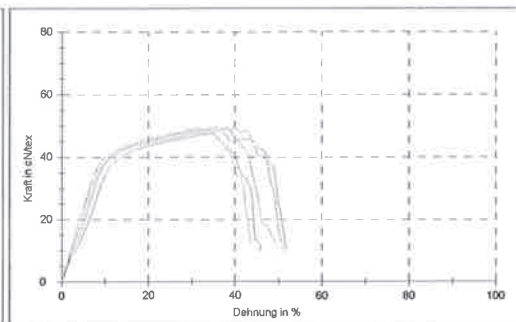
PA66+0,72% A-13-N



PA66+1,08% A-13-N



PA66+1,8% A-13-N



PA66+2,7% A-13-N

Die Ergebnisse der Spinnversuche mit PA 6.6 unter Zusatz des SOK A-13-N haben bestätigt, dass ein stabiler Prozess möglich ist auch unter Zusatz von hohen Konzentrationen des Silbersalzkomplexes. Die erzeugten Multifilamente zeigten ein gutes, vom Standardpolymeren bekanntes Festigkeitsniveau, lediglich bei sehr hohen Zusatzmengen von über 1 Masse-%, welche für das Erzielen einer bioziden Wirkung ohnehin nicht benötigt werden (vgl. unten), nahmen die Faserfestigkeiten ab.

Die ausgesponnenen Multifilamente erhalten durch den Zusatz des Silberkomplexes eine goldfarbige Eigenfärbung, welche konzentrationsabhängig ist. Bei hohen Silbergehalten wird die Goldfärbung intensiver.



Multifilament PA 6.6, Vergleich



Multifilament, PA 6.6/ 0,09% A-13-N

### ***Nachweis von Silber in textilen Filamenten mittels REM-EDX***

In dieser Arbeitsrichtung wurden Untersuchungen zur Verteilung der Silberdotierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an den Filamenten durchgeführt. Mit dem verwendeten Hochleistungs-Rasterelektronenmikroskop vom Typ Auriga TM (Zeiss) wurden Einzelfasern der Variante mit Zusatz von 0,72 % A-13-N analysiert. Durch die im Equipment integrierte EDX-Einheit konnten die Signale einzelner chemischer Elemente, darunter Silber, auf der Faseroberfläche anhand der Röntgenspektren analysiert werden:

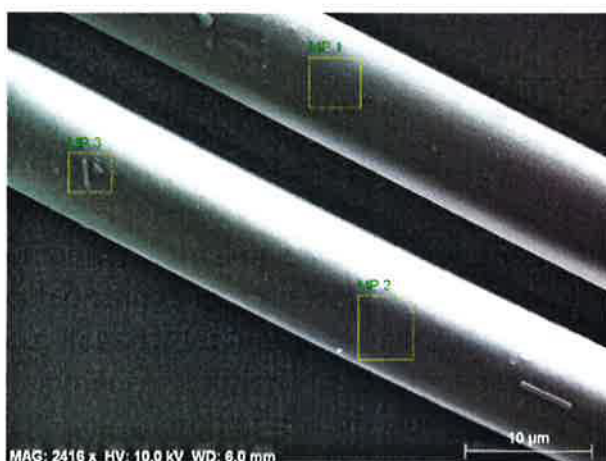


Abb. 12: REM-Aufnahme Multifilament  
Mikrobereichsanalyse,  
Variante PA 6.6/0,72% A-13-N

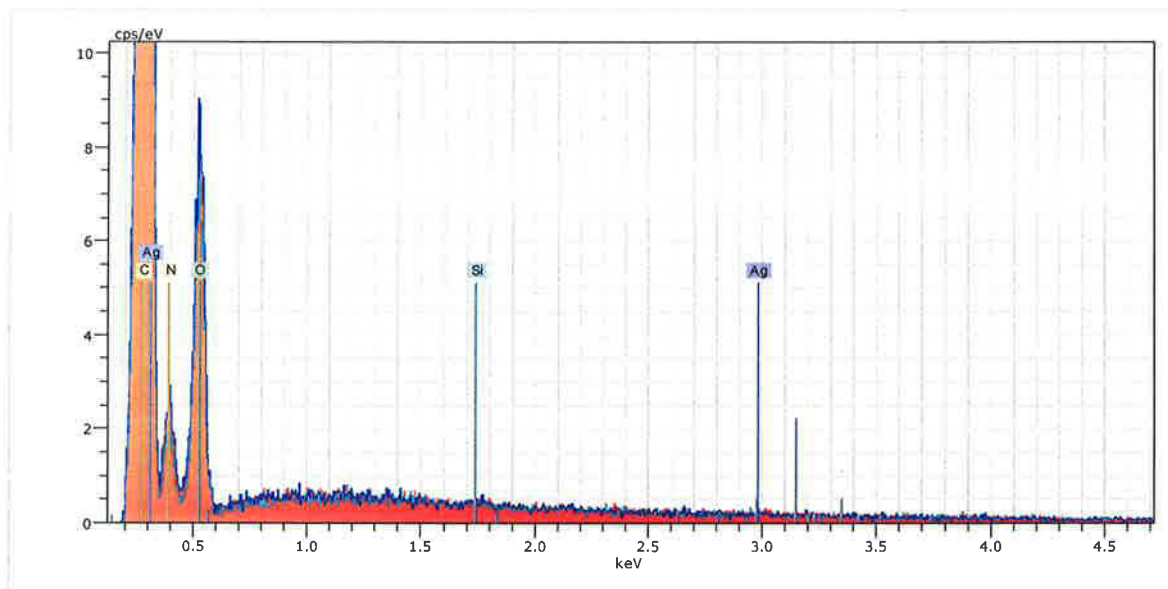


Abb. 13: EDX-Elementanalyse Faserprobe PA6.6/0,72% A-13-N

Massenprozent (%)					
Spektrum	C	N	O	Si	Ag
MP 1	74,22	11,07	14,64	0,07	-
MP 2	75,97	9,49	14,22	-	0,32
MP 3	84,78	-	14,70	-	0,52
Mittelwert	78,33	10,28	14,52	0,07	0,42
Sigma:	5,66	1,12	0,26	0,00	0,15
Sigma Mittelw.:	3,27	0,65	0,15	0,00	0,08

In der untersuchten Faser wurde das Element Silber eindeutig identifiziert.

### ***Prüfung auf antibakterielle Wirksamkeit nach DIN EN ISO 20743:2007***

Die PA 6.6-Filamente der Versuchsserie wurden hinsichtlich ihrer Funktionalisierung mit biozider Wirkung nach der Norm 20743 wie auf Seite 31 beschrieben untersucht. Die Messwerte der Kolonieentwicklungen der mit dem Testbakterium *Staphylococcus aureus* kontaminierten Proben sowie daraus berechneter Wirkungsgrade sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, eine übersichtliche grafische Darstellung zeigt Abbildung 14.



Tab. 8: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6.6-Filamenten mit Silberionen-Dotierung *Staphylococcus aureus*; K-Kontrolle, 640-PA-6.6- Vergleichsprobe; A-13-N

Probenbezeichnung	MW [KBE/ml]		$\log_{10}$ MW		F $\log_{24h}-\log_{0h}$	G $\log_{24h}-\log_{0h}$	A (F - G)	STAB $W_A$
	0h	24h	0h	24h				
K (Kontrolle)	5,47E+05	5,53E+06	5,74	6,74	1,00	1,00	0,00	0,05
640 (PA 6.6)		1,11E+07		7,05		1,31	-0,30	0,04
641 (0,09%)	-	1,00E+02	-	0,83	-	-4,91	5,92	1,43
642 (0,18%)	-	5,67E+02	-	1,08	-	-4,66	5,66	1,87
643 (0,27%)	-	0,00E+00	-	0,00	-	-5,74	6,74	0,00
644 (0,36%)	-	0,00E+00	-	0,00	-	-5,74	6,74	0,00
645 (0,54%)		0,00E+00		0,00		-5,74	6,74	0,00
646 (0,72%)		0,00E+00		0,00		-5,74	6,74	0,00
647 (1,08%)		0,00E+00		0,00		-5,74	6,74	0,00
648 (1,80%)		0,00E+00		0,00		-5,74	6,74	0,00
649 (2,70%)		0,00E+00		0,00		-5,74	6,74	0,00

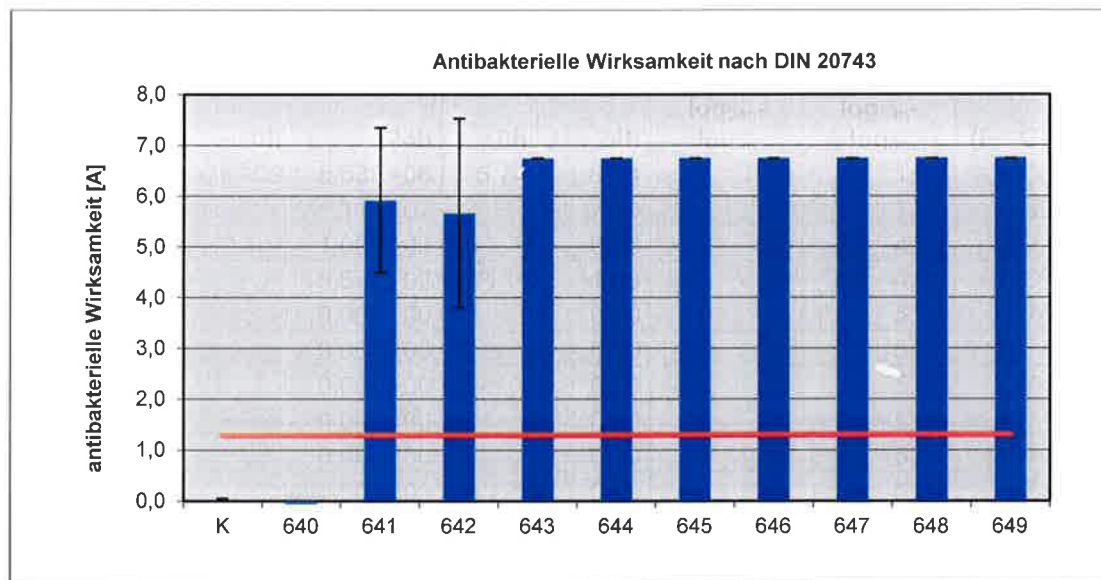


Abb. 14: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6.6-Filamenten mit  $Ag^+$ -Dotierung, *Staphylococcus aureus*; K-Kontrolle, 640-PA-6.6-Vergleichsprobe

Als Bewertungskriterium für die antibakterielle Ausrüstung wird aus dem Datensatz der Faktor [A] herangezogen. Ordnet man diesen Wert in ein Bewertungsschema nach

$A = 0$	$\Rightarrow$ nicht antibakteriell
$A < F$	$\Rightarrow$ schwach antibakteriell
$A = F$	$\Rightarrow$ bakteriostatisch
$A > F$	$\Rightarrow$ stark antibakteriell
$\log_{10}C_t = F$	$\Rightarrow$ bakterizid

ein, sind die PA6.6-Fasern dieser Versuchsreihe mit  $Ag^+$ -Dotierung stark antibakteriell bis bakterizid. Lediglich bei den niedrigeren Additivkonzentrationen von 0,09% und 0,18%  $Ag$  war die Wirkung etwas weniger ausgeprägt, jedoch noch für eine wirksame Funktionalisierung ausreichend hoch.

### Waschbeständigkeit der bioziden Faserausrüstung

Die Silberdotierung der Synthesefasern erfolgte mit einer Komplexverbindung, die Silbernitrat in chemisch-physikalischer Form gebunden enthält. Da das Silber als aktives Agens in ionischer Form in der Faser vorliegt stand die Frage des Extraktionsverhaltens in wässrigem Medium, insbesondere unter den Bedingungen von Maschinenwäschen. Untersucht wurde die Permanenz der antibakteriellen Fasermodifizierung mittels genormter Maschinenwaschverfahren nach der Norm DIN EN ISO 105-C08/C09:2003.

Es wurden die Faserproben der Versuchsreihe PA 6.6/A-13-N (Tabelle 7b) in wiederholten Waschzyklen mit bis zu 50 Waschgängen untersucht.

Verwendet wurde eine Waschmaschine Fabrikat Siemens Modell varioPerfect iQ300, Frontlader. Als Waschprogramm wurde Pflegeleicht schnell/Mix 40 °C eingestellt. Die Schleuderdrehzahl berug 1200 U/min, die Waschmittelmenge war jeweils 18 g. Verwendet wurde ein ECE-Farbechtheitswaschmittel 98 nach DIN EN ISO 105-C08/C09:2003, Batch ECE-2-217-563. Die Beiladung bestand aus einem Mischgewebe aus BW/PET 50/50 auf 2 kg.

Probenahmen für Bestimmungen der antibakteriellen Wirksamkeit nach DIN EN ISO 20743 erfolgten jeweils nach 1, 10, 25 und 50 Waschgängen. Die Ergebnisse der Wirksamkeitsprüfungen enthalten die Tabellen 9 (0,09 bzw. 0,18% A-13-N) und 10 (0,36 bzw. 0,72% A-13-N). Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in der Abbildung 15 wiedergegeben.

Tab. 9: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6.6-Filamenten mit Silberionen-Dotierung nach Waschzyklen, PA 6.6/ A-13-N-Dotierung (0,09/0,18 Ma-%)

Proben bezeich- nung	MW [KBE/ml]		log <sub>10</sub> MW		F	G	antibakterielle Wirksamkeit [A]	STABW <sub>A</sub>
	0h	24h	0h	C <sub>t</sub> 24h	log <sub>24h</sub> -log <sub>0h</sub>	log <sub>24h</sub> -log <sub>0h</sub>	(F - G)	
Staphylococcus aureus								
K	4,7E+04	5,3E+07	4,67	7,72	3,07	3,07	0,00	0,02
1235		1,1E+08		7,96		3,31	-0,23	0,38
1247	-	4,9E+03	-	2,38	-	-2,27	5,35	2,14
1248	-	8,5E+03	-	2,72	-	-1,93	5,01	2,36
1249	-	1,3E+03	-	1,20	-	-3,45	6,52	2,08
1250	-	1,3E+02	-	0,00	-	-4,65	7,72	0,00
1251		4,6E+03		2,54		-2,11	5,18	2,21
1252		1,1E+03		1,17		-3,48	6,56	2,02
1253		0,0E+00		0,00		-4,65	7,72	0,00
1254		1,8E+04		1,58		-3,07	6,15	2,73

Legende:

K: Kontrolle	1251: 0,18% A-13-N/ 1 Wäsche
1235: PA6.6 Vergleich	1252: 0,18% A-13-N/ 10 Wäschen
1247: 0,09% A-13-N/ 1 Wäsche	1253: 0,18% A-13-N/ 25 Wäschen
1248: 0,09% A-13-N/ 10 Wäsche	1254: 0,18% A-13-N/ 50 Wäschen
1249: 0,09% A-13-N/ 25 Wäschen	
1250: 0,09% A-13-N/ 50 Wäschen	

Tab. 10: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6.6-Filamenten mit Silberionendotierung nach Waschzyklen, PA 6.6/ A-13-N-Dotierung (0,36/0,72 Ma-%)

Proben bezeich- nung	MW [KBE/ml]		log <sub>10</sub> MW		F	G	antibakterielle Wirksamkeit [A]	STABW <sub>A</sub>
	0h	24h	0h	C <sub>t</sub> 24h	log <sub>24h</sub> -log <sub>0h</sub>	log <sub>24h</sub> -log <sub>0h</sub>	(F - G)	
	Staphylococcus aureus							
K	1,3E+05	4,3E+07	5,10	7,60	2,51	2,51	0,00	0,19
1235		5,2E+07		7,71		2,61	-0,11	0,10
1255	-	4,0E+03	-	1,36	-	-3,73	6,24	2,36
1256	-	5,3E+03	-	1,40	-	-3,70	6,20	2,42
1257	-	0,0E+00	-	0,00	-	-5,10	7,60	0,00
1258	-	0,0E+00	-	0,00	-	-5,10	7,60	0,00
1259		1,8E+05		1,91		-3,18	5,69	3,31
1260		0,0E+00		0,00		-5,10	7,60	0,00
1261		4,0E+02		1,03		-4,07	6,58	1,78
1262		5,6E+04		1,74		-3,35	5,86	3,02

Legende: K: Kontrolle  
 1235: PA6.6 Vergleich  
 1255: 0,36% A-13-N/ 1 Wäsche  
 1256: 0,36% A-13-N/ 10 Wäsche  
 1257: 0,36% A-13-N/ 25 Wäschen  
 1258: 0,36% A-13-N/ 50 Wäschen  
 1259: 0,72% A-13-N/ 1 Wäsche  
 1260: 0,72% A-13-N/ 10 Wäschen  
 1261: 0,72% A-13-N/ 25 Wäschen  
 1262: 0,72% A-13-N/ 50 Wäschen

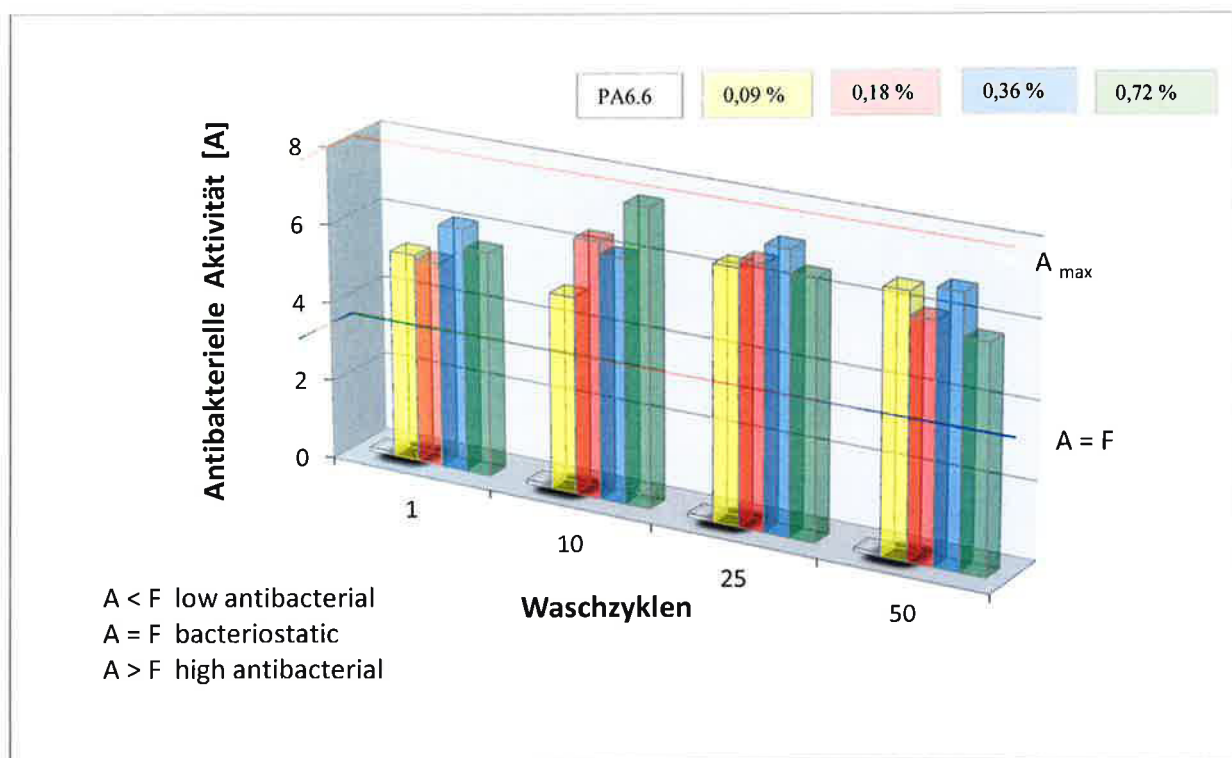


Abb. 15: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6.6-Filamenten mit 0,09/0,18/ bzw. 0,36/0,72 Ma-% A-13-N nach 1 bis 50 Waschzyklen

Die erhaltenen Ergebnisse liefern ein klares Bild: alle mit dem bioziden Silbernitrat-Organokomplex A-13-N ausgerüsteten PA 6.6-Filamente zeigen eine starke antibakterielle Wirkung. Die Funktionalisierung ist permanent und waschbeständig

und bleibt bis zu 50 Maschinenwäschen erhalten. Selbst eine Dotierung der Fasern mit der niedrigsten hier untersuchten Konzentration von 0,09 Ma-% Zusatz des Additives A-13-N (entspricht 250 ppm Ag) ist stark antibakteriell und waschbeständig.

### ***Kinetik der Silberfreisetzung aus PA 6.6-Multifilamenten***

Die hohe Permanenz der antibakteriellen Wirkung der Silberionen-modifizierten Filamente sowie die gute Waschbeständigkeit warfen die Frage nach der Freisetzung von Silber aus den Fasern in wässriger Umgebung auf. In einer speziellen Versuchsreihe wurde aus einem Teil der ersponnenen PA 6.6-Fasern (vgl. Tab. 7) im Konzentrationsbereich des Zusatzes an Additiv A-13-N von 0,09 bis 1,80 Ma-% die Freisetzung von Silber in Wasser modellhaft untersucht.

Es wurden jeweils 2,5 g Fasermaterial mit 25 ml Reinstwasser versetzt und bei 25 °C auf einer Schüttelmaschine bewegt. In periodischen Zeitabständen wurde die wässrige Phase abgetrennt und die darin enthaltene Silberkonzentration bestimmt. Die entnommene Flüssigkeit wurde erneuert und die Serie bis zu 5000 Std. fortgesetzt. Die freigesetzten Silberkonzentrationen wurden über die erfolgten Probenahmen aufsummiert. Die Analysenwerte dieser Messreihe enthält die Tabelle 11:

Tab. 11: Freigesetzte Silbermengen (µg/l, kumuliert) in wässriger Phase aus Fasermaterial mit A-13-N

Std.	0,09 % A-13-N	0,18 % A-13-N	0,36 % A-13-N	0,72 % A-13-N	1,80 % A-13-N
24	5,7	6,45	7,05	12,15	10,6
48	9,65	11	10,7	23,2	18
120	13,35	15,85	16	30,8	24,3
168	18,65	21,4	19	38,15	30,6
216	23,4	26,4	23,3	44,85	37,1
288	27,2	30,65	27,2	50,3	42,6
456	31,7	33,1	32,5	56,3	49
624	37,5	41,8	39,4	65,55	58
792	43,9	48,75	47	74,15	70
960	50,15	55	53,5	82,95	81,2
1128	56,6	60,7	61,3	93,1	94
1296	66,8	71,5	70	105,6	111
1800	77,5	80,8	80,5	122	137,5
2136	83,9	83,9	86,2	134	165
2472	93	92,5	95,6	147	195,5
2976	102,1	100,6	106	162,5	221
3312	104,1	109,3	115,6	178,6	247
3816	112,2	116,8	127,6	195	274
4320	124,7	129,3	141,7	217,6	310
4824	128,8	132,8	146,5	222	319
5496	137,7	140,7	155,6	237	351

Abbildung 16 zeigt eine Darstellung ausgewählter Datensätze aus der Analyse der Silberfreisetzung:

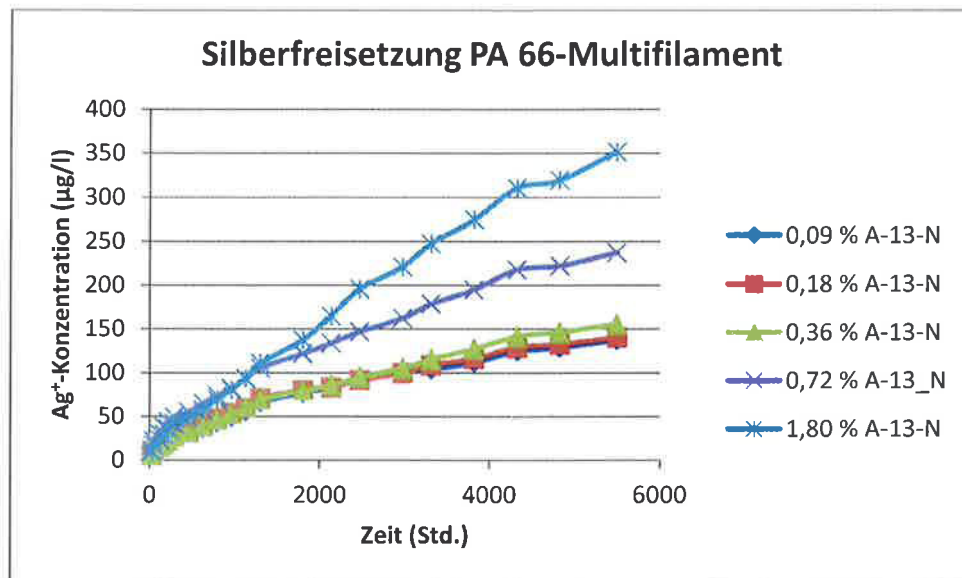


Abb. 16: Silberfreisetzung aus PA 6.6-Filamenten mit Silberausrüstung

Es wurde eine Korrelation zwischen der freigesetzten Silbermenge in wässriger Lösung und dem Grad der Dosierung des Additives A-13-N in die Polyamidfaser gefunden. Erwartungsgemäß setzen die hochdotierten Filamente in der gleichen Zeit mehr Silber frei. Die Freisetzung selbst ist stetig und verlangsamt sich erst oberhalb eines Zeitraumes von mehreren tausend Stunden. Die gefundenen Ergebnisse können zur Deutung der permanenten antibakteriellen Wirksamkeit der Polymidfilamente beitragen.

## Bi-Komponenten-(Bi-Ko)-Multifilamente auf Basis von Polyamid 6.6

### Filamentherstellung durch Bi-Ko-Schmelzspinnen mit Additivkomplex

Ein weiterer Fokus der Entwicklung lag auf der Ausspinnung von sogenannten Bikomponent-Filamenten mit vorzugsweise Kern-Mantel-Strukturen, in denen die bioziden Additivkomplexe wahlweise entweder im Mantelpolymeren oder in der Kernstruktur verteilt werden sollten. Damit wurde das Ziel verfolgt, biozide Additive entweder im Inneren einer Faser oder aber in einer oberflächennahen Mantelstruktur gezielt einzulagern, um die Freisetzungskinetik der biozid wirksamen Silberionen gezielt beeinflussen zu können bzw. eine Depotwirkung hinsichtlich antibakterieller Langzeitaktivität zu realisieren.

Für die Spinnversuche wurde ein Additivkonzentrat (Masterbatch) aus PA 6.6 (AS 2700) mit einem Zusatz von 0,72 Masse-% des Komplexes A-13-N compoundingiert. Für Spinnversuche erfolgten mit diesem Material Abmischungen mit dem Basisgranulat auf eine Additivkonzentration von 0,18 Masse-% A-13-N (500 ppm Ag).



Die mit Silberkomplex beladene Spinnmasse wurde in einem separaten Massestrom zur Spinndüse geführt und mit dem parallel geförderten Silber-freien Material ausgesponnen. Verwendet wurde eine Spinndüse im Kern-Mantel-Design, sodass kreisrunde Kapillarfilamente ausgesponnen wurden, in denen jeweils entweder die Mantelphase oder die Kernphase Silber enthielt. Die Masseströme der Polymeren wurden mit Anteilen von Kern und Mantel mit 30 zu 70 konstant gefördert. Die Bi-Ko-Multifilamente konnten sowohl nach der POY-, FDY- oder dem LOY-Spinntechnologie erhalten werden. Als Beispiel sind die Ergebnisse mit dem FDY-Verfahren angeführt, die Spinnengeschwindigkeit des Prozesses betrug 3000 m/min:

Die Daten des Prozesses zeigt Tabelle 12a:

Tab. 12a: Spinnprozess Bi-Komponent-Multifilamente PA 6.6/PA 6.6  
Maschinenparameter, Spinnanlage FET, Additiv A-13-N Kern/Mantel

Datum:	02.04.2013			Spinnpumpe:	4,0/2,4 ccm/U
Material:	<b>Kern/Mantel-Düse</b>				
Düse:	24Lx400µm Kern / Mantel				
Filter:	40µm				
	Kern	Mantel	Einheit	Galetten	Soll: Einheit
Zone 1	265	265	°C	Abzugsgalette	970/2970/890 m/min
Zone 2	270	270	°C	1-Duo	980/2980/900 m/min
Zone 3	270	270	°C	2-Duo	990/2990/3000 m/min
Zone 4	275	275	°C	3-Duo	1000/3000/3000 m/min
Pump	293	293	°C	1-Duo Temp	--- °C
Die	293	293	°C	2-Duo Temp	--- °C
Pack		293	°C	3-Duo Temp	--- °C
Hood		---	°C	Wickler	990/2990/2990
Extruderschnecke	---	---	U/min	Anblasung	0 %
Spinnpumpe	2,4	9,4	U/min		
Präparationspumpe		20	U/min		
Druck Meßkopf	25	25	bar		
Granulatvorbereitung	9h Trocknung 100°C p<0,5mbar				

Die ausgesponnenen Bi-Ko-Multifilamente wurden mittels Faserprüfung charakterisiert:

Tab. 12b: Zugprüfung Bi-Ko-Multifilamente PA 6.6/PA 6.6, (Spinnprozess FDY)  
 Prüfgerät Zwick Z 005 DIN EN ISO 2062

FDY 900/3000 m/min					Kraft-Dehnungs-Graph
	Kraft	Bruch- dehnung	Zug- festigkeit	E- Modul	
	[N]	[%]	[cN/tex]	[MPa]	
<b>PA66 AS2700/PA66 AS2700 (Vergleich)</b> Kern/ Mantel 30/70					
	6,05	<b>31,3</b>	<b>55,0</b>	<b>5763</b>	
<b>S</b>	0,09	1,6	0,83	80,1	
<b>V</b>	1,51	5,21	1,51	1,39	
<b>Kern PA66+0,18% A-13-N / PA66 Mantel</b> K/M 30/70					
	6,19	<b>34,7</b>	<b>55,3</b>	<b>5434</b>	
<b>S</b>	0,15	1,3	1,32	182,9	
<b>V</b>	2,38	3,69	2,38	3,37	
<b>Kern PA66/PA66+0,18% A-13-N Mantel</b> K/M 30/70					
	5,91	<b>32,8</b>	<b>53,2</b>	<b>5453</b>	
<b>S</b>	0,11	1,9	1,02	108,2	
<b>V</b>	1,92	5,86	1,92	1,98	

Die Bi-Ko-Filamente konnten unter konstanten Prozessparametern gesponnen werden. Der Zusatz des Additives A-13-N führte nicht zu Beeinträchtigungen des Spinnprozesses. Das mit dem Silbersalzkomplex beladene Material konnte unabhängig von der Einlagerung entweder im Kernpolymer oder dem Mantelstrom stabil verarbeitet werden unter den identischen Prozessparametern wie das undotierte Basismaterial PA 6.6. Die textil-mechanischen Kennwerte aus der Fasercharakterisierung bestätigen das bekannte hohe Standardniveau für dieses Polymer.

### Verteilung von Silber in Bi-Ko-Multifilamenten

An ausgewählten Bi-Komponent-Multifilamenten mit separierter Silberkomplexeinlagerung wurden spezielle Untersuchungen zum Nachweis und der Verteilung der Silberdotierung mittels Resterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Es wurden Bi-Ko-Faserproben hergestellt, in der ein Silber-dotiertes PA 6.6 mit 1,1 Masse-% A-13-N ohne weitere Zumischung von Basispolymeren eingearbeitet wurde, um die Nachweisgrenze des Elementes Silber mit der später durchgeführten EDX-Analyse zu überschreiten. Gesponnen wurden zwei Varianten, welche einerseits die Silberverbindung im Kern-, andererseits im Mantel-Anteil enthielten. Die Filamentproben wurden eingebettet und mittel Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse untersucht.

In der Abbildung 17 sind Aufnahmen der Querschnitte von zwei Filamentproben gezeigt. Durch die Verspinnung des gleichen Polymers in Kern- und Mantel-Produktstrom sind makroskopisch keine Phasengrenzen zwischen den Polymeranteilen zu erkennen, wie sie typischerweise bei der Verspinnung zu Bi-Ko-Fasern bei Verarbeitung mit unterschiedliche Polymeren vorhanden sind. Dies bedeutet, dass sich das zweikomponentige System mit teilweise zugesetztem Additiv wie ein homopolymeres Polymermaterial verhält, was wiederum die guten mechanischen Faserkennwerte erklärt.

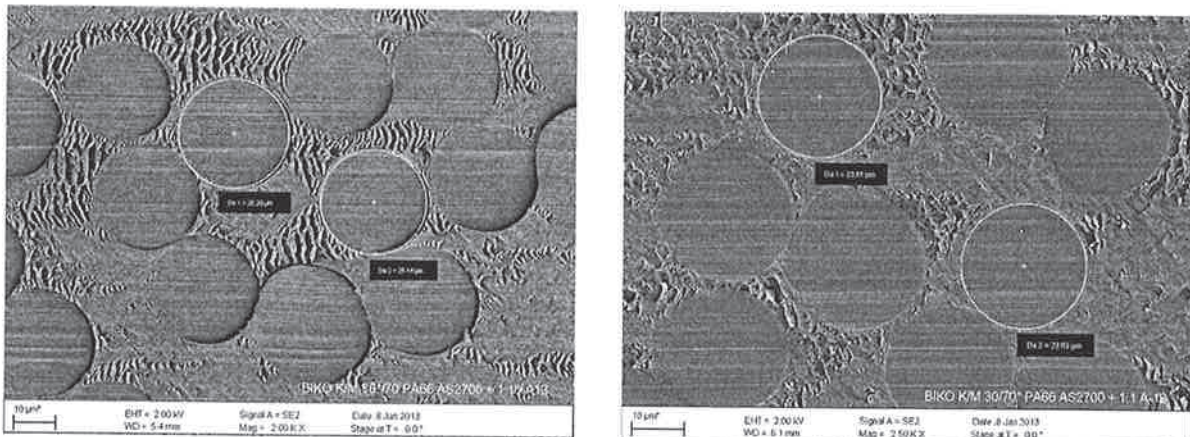


Abb. 17: REM-Aufnahmen von Silber-dotierten Bi-Ko-Filamenten Kern/Mantel 30/70  
links: Silberkomplex im Kernpolymer, rechts: Silberkomplex im Mantelpolymer

Durch Untersuchungen mittels orts aufgelöster Rasterelektronenmikroskopie über die Filamentquerschnitte in Verbindung mit einer gekoppelten EDX-Analyse sowie Darstellung der Messdaten durch ein Elementmapping konnte in diesen Bi-KO-Filamentproben eine separierte Verteilung der Silberkomponente signifikant nachgewiesen werden.



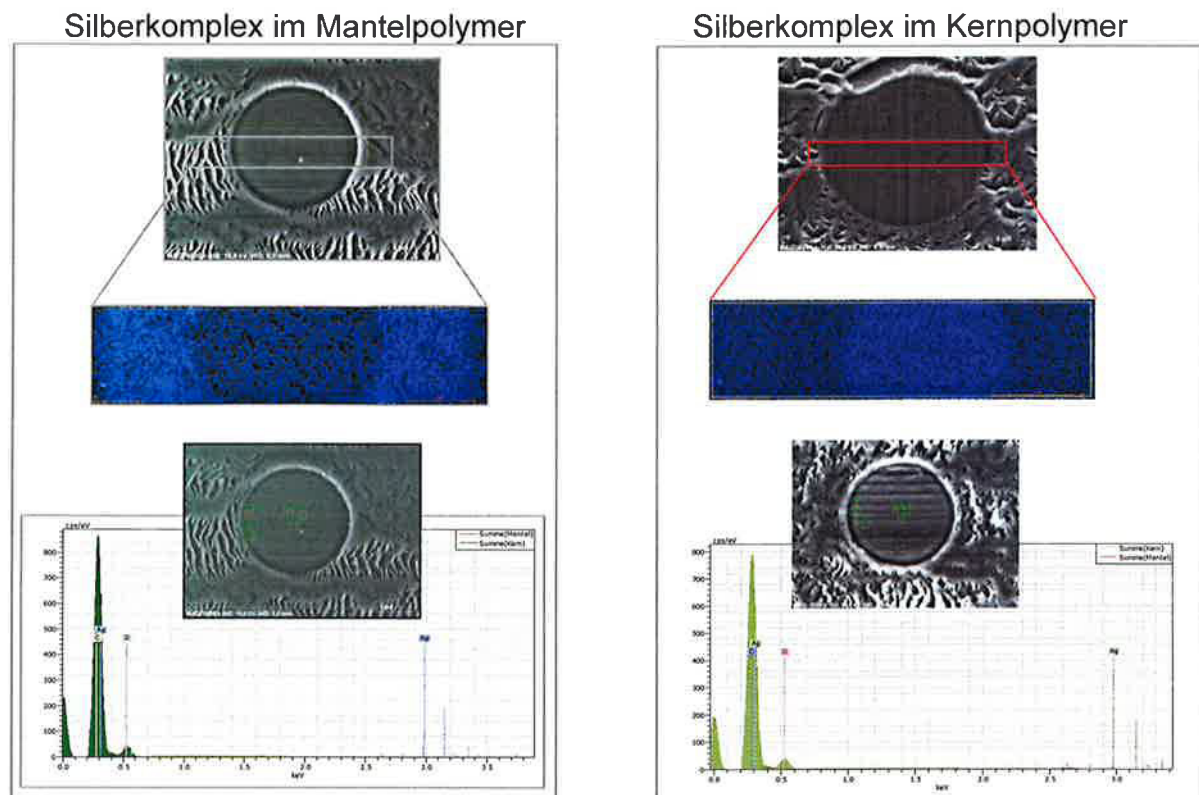


Abb. 18: Ortsaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie an Silber-dotierten Bi-Komponent-Multifilamenten auf Basis PA 6.6/PA 6.6

Bildfolge links: Objektbereich (oben), Elementmapping / blau: Silber (mitte), EDX-Analyse (unten)

Bildfolge rechts: Objektbereich (oben), Elementmapping / blau: Silber (mitte), EDX-Analyse (unten)

Resultate der Untersuchungen waren der eindeutige Nachweis einer gezielten Silberdotierung über den Filamentquerschnitt durch Anwendung der Bi-Komponent-Spinn Technologie. Mit ihr war es möglich, das entwickelte Silberadditiv exakt in der vorgewählten Verteilung in ein Polyamidfilament einzubringen. Auf diese Weise konnte die Effizienz des funktionellen Wirkstoffes erhöht und die biozide Wirksamkeit des Produktes beeinflusst werden.

### **Prüfung auf antibakterielle Wirksamkeit von Bi-Komponentfilamenten**

Für diese Untersuchungen wurden Bi-Ko-Multifilamente des Typs Kern/Mantel im Polymerverhältnis 50:50 gesponnen, in denen die Silberdotierung mit einem abgestuften Zusatz des Additives A-13-N von 0,09 bzw. 0,36 Masse-% betrug. Der Silberzusatz wurde entweder in den Kern der Faser oder in dem Mantelpolymer eingesponnen. Die erhaltenen PA 6.6/PA 6.6-Bi-Ko-Filamente dieser Versuchsserie wurden hinsichtlich ihrer antibakteriellen Wirkung nach der Norm 20743 wie auf Seite 31 beschrieben untersucht. Die Messwerte der Kolonieentwicklungen der mit dem Testbakterium *Staphylococcus aureus* kontaminierten Proben sowie daraus berechneter Wirkungsgrade sind in der Tabelle 13 zusammengestellt, eine übersichtliche grafische Darstellung zeigt Abbildung 19.

Tab. 13: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6.6/PA 6.6-Bi-Ko-Filamenten mit Silberionen-Dotierung von 0,09/0,36 Ma-% A-13-N, Kern/Mantel 50/50 *Staphylococcus aureus*; K-Kontrolle, 1155-PA-6.6-Vergleichsprobe; A-13-N

Probenbezeichnung Typ Bi-Ko Kern/Mantel 50/50	MW [KBE/ml]		log <sub>10</sub> MW		F	G	A	STAB
	0h	24h	0h	24h	log <sub>24h</sub> - log <sub>0h</sub>	log <sub>24h</sub> - log <sub>0h</sub>	(F - G)	W <sub>A</sub>
<b>K</b> Kontrolle Lyocell	1,8E+04	6,8E+06	4,25	6,83	2,59	2,59	0	0,039
<b>1155</b> PA 66/PA 66		8,8E+06		6,94		2,69	-0,11	0,104
<b>1156</b> PA 66+0,09% A-13-N/PA 66	-	2,2E+05	-	5,34	-	1,09	1,49	0,046
<b>1157</b> PA 66/PA 66+0,09% A-13-N	-	1,5E+05	-	4,83	-	0,59	2,00	0,850
<b>1158</b> PA 66+0,36% A-13-N /PA66	-	6,3E+01	-	0,76	-	-3,49	6,07	1,312
<b>1159</b> PA66/PA 66+0,36% A-13-N	-	0,00E+00	-	0,00	-	-4,24	6,83	0,00

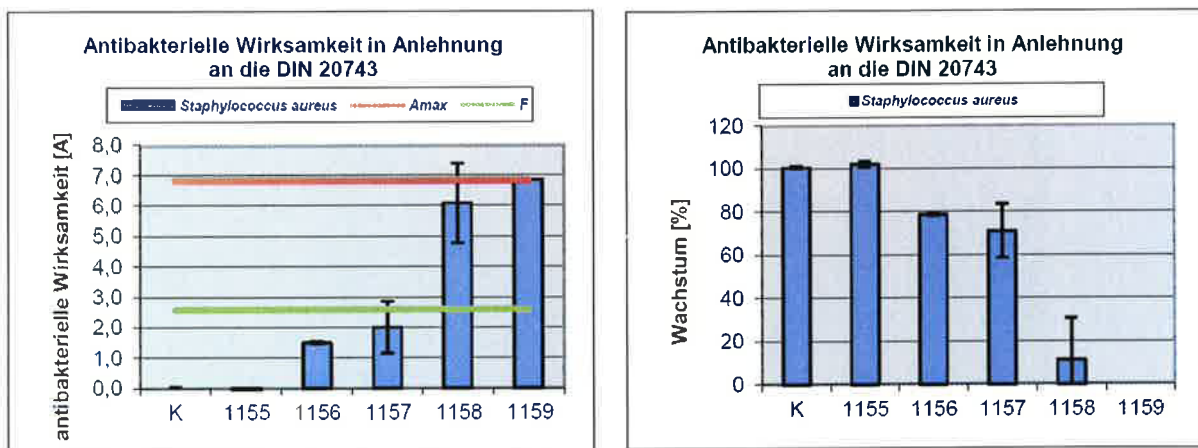


Abb. 19: Antibakterielle Wirksamkeit von PA 6.6/PA 6.6-Bi-Ko-Filamenten mit Silberionen-Dotierung von 0,09/0,36 Ma-% A-13-N, Kern/Mantel 50/50  
Links: antibakterielle Wirksamkeit; rechts: Koloniewachstum

Die Bewertung der antibakteriellen Wirksamkeit auf Basis der Werte [A] zeigt eine gute Differenzierung der Filamentproben untereinander hinsichtlich der Höhe des Silberzusatzes als auch dessen Verteilung im Kapillarfilament. Die Kontrollprobe (Lyocell) und die nicht funktionalisierte PA 6.6-Faser zeigen keine antibakterielle Wirkung. Die Bi-Ko-Filamente mit dem niedrigeren Silbereintrag sind als schwach antibakteriell einzustufen, wobei sich die Silberverteilung in oberflächennahe Bereiche der Fadens durch die dotierte Mantelstruktur wirksamkeitserhöhend zeigt. Erwartungsgemäß sind die Filamente mit dem hohen Zusatz des Silberkomplexes wesentlich stärker bioaktiv und als stark antibakteriell einzustufen. Auch in diesen Varianten wirkt sich die Silberverteilung im Mantelpolymer verstärkend aus, die Faser erreicht biozide Wirkung.



### Kinetik der Silberfreisetzung aus Bi-Komponent-Multifilamenten vom Typ Kern/Mantel

Es war zu erwarten, dass die abgestufte biologische Wirksamkeit der Bi-Ko-Filamente mit Kern-Mantel-Struktur mit der separaten Verteilung der Silberkomponenten im Kern oder im Oberflächenbereich (Mantel) zusammenhängt und durch die Freisetzung des Silbers verursacht wird. Aus diesem Grund wurde die Freisetzungskinetik von Silberionen aus diesen Bi-Ko-Filamenten untersucht. Die Verfahrensweise ist auf Seite 41 dieses Berichtes beschrieben. Die erhaltenen Ergebnisse der Versuchsreihe sind in der Abbildung 20 zusammengefasst:

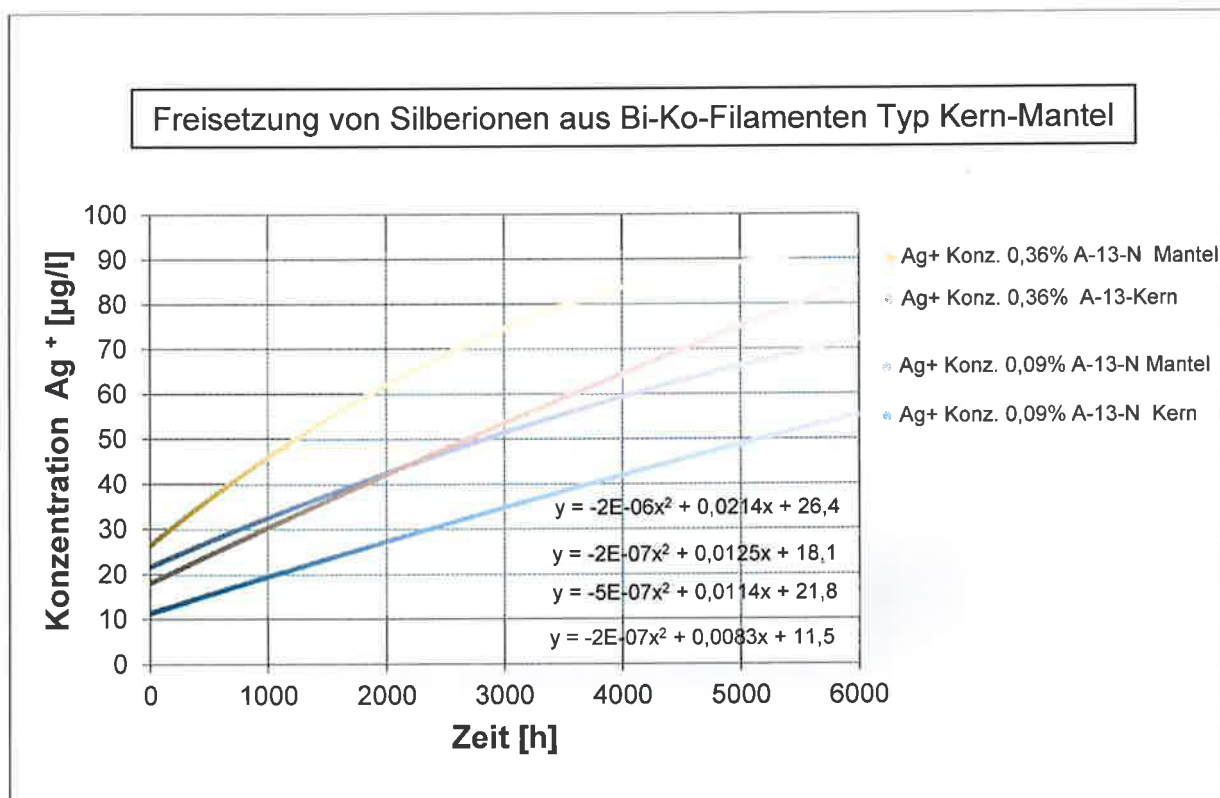


Abb. 20: Silberfreisetzung aus PA 6.6/PA 6.6-Bi-Komponent-Filamenten mit Silberausrüstung; Typ Kern/Mantel, A-13-N 0,09/0,36 Masse-%

Die Werte der aus den Filamenten in wässrigem Medium freigesetzten Silberionen korrelieren mit den Ergebnissen der festgestellten bioziden Aktivität. Die Emission von Silber aus den Proben mit dem niedrigeren Silbergehalt ist niedriger im Vergleich zu den höher dotierten Filamenten. Die Freisetzung des Elementes Silber ist verlangsamt gegenüber der vergleichbaren „Mantel“-Probe, wenn das Metall im Kernbereich der Faser eingelagert wurde. Ein adäquates Verhalten zeigte sich in den Bi-Ko-Proben mit höherem Silberanteil: aus der Dotierung im Mantelpolymer wird im gleichen Zeitintervall mehr und schneller Silber freigesetzt als in der „Kern“-Faser. Diese Materialeigenschaften können interessant sein für die Einstellung einer bioziden Performance in textilen Synthesefasern. Es scheint möglich, die Stärke der bioziden Wirksamkeit über den Silbergehalt einzustellen und mittels der

technologisch möglichen Verteilung der Dotierung dessen Freisetzung abzustufen. Darüber hinaus kann eine Additivkonzentration im Kernbereich der Filamente als Wirkstoff-Depot ein Zusatznutzen sein.

***Bioverträglichkeit von Bi-Komponent-Filamenten Typ Kern/Mantel auf Basis PA 6.6 mit Silberionendotierung***

Ziel dieser Arbeiten war die Untersuchung des Sensibilisierungspotenziales von Synthesefasern, welche mit dem Silbernitrat-Organoligand-Komplex A-13-N im Schmelzspinnprozess ausgerüstet wurden. Es wurde mittels des Bi-Komponent-Schmelzspinnverfahren ein Kern-Mantel-Filament ausgesponnen (vgl. Tabelle 12, unten), in dem 0,18 Masse-% des Additives A-13-N im Mantelpolymer eingearbeitet wurden. Die Bioverträglichkeits-Untersuchungen wurden am

Universitätsklinikum Jena  
Klinik für Hautkrankheiten  
Labor für In-vitro-Forschung und Routinediagnostik  
Erfurter Str. 35  
07743 Jena

unter Leitung von PD Dr. Uta-Christina Hipler durchgeführt.

Untersucht wurde das Sensibilisierungspotential der mit der Eigenentwicklung mit Silber dotierten Faser sowie parallel zwei Referenzfasern entsprechend der Norm DIN EN ISO 10993. Die entsprechend benötigten Extrakte der Faserproben wurden nach der Norm 10993-12 hergestellt. Es wurde der Einfluss auf die Freisetzung von Mediatoren aus humanen Leukozyten, die die an Hypersensitivitätsreaktionen beteiligt sind (Sulfidoleukotriene, Interleukin-4, Interleukin-13) ermittelt. Darüber hinaus wurde bestimmt, ob die Faserextrakte die Viabilität der Leukozyten beeinflussen.

Es wurde festgestellt, dass die Extrakte der Faserproben keine zytotoxischen Effekte auf humane Leukozyten in vitro aufweisen. Darüber hinaus wurden keine Ausschüttungen von Sulfidoleukotrien und keine wesentliche Freisetzung der Interleukine -4 bzw. -13 durch die Leukozyten nach Inkubation in vitro beobachtet.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Einsatz des entwickelten Silberkomplexes zur bioziden Ausrüstung von Synthesefasern eingesetzt werden kann, ohne dass eine zytotoxische Wirkung oder eine Sensibilisierung erwartet werden muss. Darüber hinaus wurde gefunden, dass eine Blutverträglichkeit gegeben ist.

Ein ausführlicher Schlussbericht über diese Untersuchungen liegt dem TITK vor.

### **3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

#### ***Bewertung der erzielten Ergebnisse***

Ziel des Projektes war es, neuartige biozide Additive zu entwickeln, welche in thermoplastischen Filamentspinnprozessen zur Herstellung von antibakteriell funktionalisierten Synthefasern im Anwendungsspektrum von Hygiene- und Medizintextilien eingesetzt werden können. Die Innovation der Entwicklung war insbesondere darauf ausgerichtet, für die Formulierung der Polymeradditive neue Silbersalz-Organoligand-Komplexverbindungen (SOK) bereit zu stellen. Das Anforderungsprofil an die Zielprodukte war gekennzeichnet von extremer thermischer Beständigkeit für Verarbeitungstemperaturen von Standardfaserpolymeren wie Polyamid 6 oder Polyamid 6.6, einfaches Prozess-Handling, maximale Kompatibilität mit Rohstoffen im Prozessmanagement sowie hohe biozide Aktivität. Das Konzept für die Entwicklung dieser bioziden Additive beruhte auf der Komplexierung von geeigneten Silbersalzen mit speziellen organischen Verbindungen als Organoliganden. Mit der Auswahl von Silberkationen als Zentralteilchen innerhalb der Komplexverbindungen wurde die biozid aktive Form des Silbers direkt im Additivmolekül integriert. Vorteile dieses Systems gegenüber anderen Silberausrüstungen von antibakteriellen Textilien sind die schnelle Verfügbarkeit der aktiven Spezies und eine einfache über den technologischen Prozess des Faserspinnens mögliche Einstellung einer Langzeitwirkung.

Im Rahmen des bearbeiteten Forschungsvorhabens wurden experimentelle Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung neuer Silber-haltiger Biozide zur antibakteriellen Funktionalisierung von Polyamid-Synthefasern entsprechend des bewilligten Arbeitsplanes durchgeführt. Durch eine Kombination neuer Ligandenverbindungen mit Silbersalzen wurde eine Basistechnologie zur *in-line*-Ausrüstung von synthetischen Multifilamenten im Schmelzspinnprozess entwickelt. Erstmals erfolgte die Einbettung des als Breitbandbakterizid bekannten Silberions in die Polymermatrix durch Formulierung spezieller Silbersalz-Komplexverbindungen. In diesen Verbindungen werden die Silberionen ausgewählter Salze mit heterozyklischen Organoliganden zu thermisch stabilen Komplexen umgesetzt, die als Additive den zu verarbeitenden Polymeren direkt vor dem Schmelzspinnprozess zugesetzt oder als Masterbatch coextrudiert werden können. Insbesondere die Verwendung organischer Ligandenmoleküle aus der Substanzklasse der 4,5-Dihydro-1,3-oxazole lieferten stöchiometrisch definierte Produkte. Zudem kann über eine variierbare Ligandensekundärstruktur die Performance der Entwicklungsprodukte in Bezug auf Verarbeitbarkeit sowie hinsichtlich einer maximalen Matrixverträglichkeit vorteilhaft gestaltet werden. Verarbeitungsexperimente unter Anwendung derartiger Additive in Schmelzspinnprozessen mit Polyamiden (PA 6, PA 6.6) zeigen nach umfangreichen Untersuchungen jeweils homogene Verteilungen der Silberverbindungen in den erzeugten Filamenten, verbunden mit einem goldenen Farbton.

Darüber hinaus konnte im Ergebnis dieser umfassenden Untersuchungen durch Schmelzspinnexperimente mit kommerziellen Standardpolymeren wie Polyamid 6 und PA 6.6 mit Zusatz einer aromatischen Silbersalz-Komplexverbindung konstatiert werden, dass die Verarbeitungsparameter für eine übliche Prozessführung nahezu unverändert übernommen werden konnten. Es wurden die industriell relevanten Spinnverfahren POY, FDY, LOY sowie ein spezieller Bi-Komponent-Spinnprozess unter Einsatz eines strukturell optimierten Silber-haltigen Additives im Pilotmaßstab nachgestellt und im Hinblick auf die Machbarkeit eines technologisch in den Industriemaßstab übertragbaren Prozess geprüft. Die Resultate haben gezeigt, dass technische oder technologische Modifizierungen eines vorhandenen Spinn equipments nicht erforderlich waren, sofern mit Silberkomplex-Masterbatchformulierungen gearbeitet wurde. Die komplexierten Silberadditive konnten in einem breiten Konzentrationsbereich prozessstabil verarbeitet werden, wodurch sich die biologische Aktivität der ausgesponnenen Textilfilamente in einem weiten Wirkungsspektrum einstellen ließ. Mit experimentellen Daten wurde nachgewiesen, dass die antibakterielle Funktionalität der Fasern mit der eingesetzten Silberionenkonzentration korreliert. Bereits bei niedrigen Dosierungen der Silberkomponente im Vergleich zu konkurrierenden Ausrüstungsverfahren wurden hohe Wirksamkeiten in biologischen Testverfahren nachgewiesen.

Durch die Adaption eines Bi-Komponentspinnverfahrens war eine zusätzliche Modulation der bioziden Aktivität der Fasern möglich. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch ein zweikomponentiges Spinnverfahren zur Herstellung von Fasern mit Kern-Mantel-Struktur der Wirkstoff in nur einer der beiden Strukturbestandteile exakt eingebracht und zur Einstellung der Faserperformance genutzt werden kann. Die wahlweise Verteilung des Wirkstoffes in der Textilfaser lässt eine Beeinflussung der Freisetzungskinetik einerseits und eine langfristige Einlagerung der Entwicklungsprodukte in das Filament mit Depotfunktion andererseits als Option für die Anwendung offen. Die textil-mechanischen Eigenschaften der ausgesponnenen Polyamidfilamente wurden nicht beeinträchtigt.

Die antibakterielle Ausrüstung von Polyamid-Multifilamenten mit unterschiedlichen Silberkonzentrationen wurde nach DIN EN ISO 20743 z.B. mit dem Gram-positiven Bakterium *Staphylococcus aureus* charakterisiert. Die Resultate lieferten eine signifikante Hemmung des Bakterienwachstums in Korrelation mit abgestuften Additivgehalten oder -verteilungen. Niedrige Dosierungen ausgewählter Silberkomplexe von weniger als 0,1 Masse-% generierten effiziente antibakterielle Funktionalisierungen von Polyamidfilamenten mit hoher Aktivität. Die Permanenz der Ausrüstung wurde experimentell in bis zu 50 Waschzyklen demonstriert.

Die Bioverträglichkeit des Additivsystems wurde als externe Testreihe an der Klinik für Hautkrankheiten des Universitätsklinikums Jena untersucht. Es wurde das Sensibilisierungspotential einer mit Silberkomplex dotierten Faser entsprechend der Norm DIN EN ISO 10993 getestet. Ermittelt wurde das Freisetzungspotential von Mediatoren aus humanen Leukozyten, die die an Hypersensitivitätsreaktionen beteiligt sind. Darüber hinaus wurde bestimmt, ob Faserextrakte die Viabilität der Leukozyten beeinflussen.



Es wurde festgestellt, dass von den Faserproben keine zytotoxischen Effekte auf humane Leukozyten *in vitro* ausgehen. Darüber hinaus wurden keine Sensibilisierungen oder ein hämolytisches Potenzial gefunden.

#### ***Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit***

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten Arbeiten wurden in dem gebotenen und notwendigen Umfang bei einem ausgewogenen Verhältnis zwischen chemischer Synthese, Verarbeitung von Versuchsprodukten und Materialcharakterisierungen und Analytik durchgeführt. Aus den experimentellen Laborarbeiten zur Synthese der neuen Silbersalz-Organoligand-Komplexverbindungen konnten wirksame antibakterielle Wirkstoffe entwickelt werden, die für eine *in-line*-Faserausrüstung im Schmelzspinnprozess von Polyamiden nach herkömmlichen Verarbeitungstechnologien genutzt werden können. Das Projekt wurde in dem veranschlagten Zeitraum mit positiven Ergebnissen abgeschlossen.

#### ***Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises***

Die Projektkosten waren notwendig und angemessen. Der Umfang der Gesamtkalkulation wurde eingehalten.

### **4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan**

#### ***Zielgruppen für die wirtschaftliche Verwertung des FuE-Ergebnisses, Anwendungsbereiche***

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes können prinzipiell in zwei Segmenten wirtschaftlich verwertet werden.

Einerseits dürfte das entwickelte **Produkt** – ein neuer biozider Wirkstoff für Polyamidmassen – für Additivhersteller und Synthesefaserproduzenten interessant sein. Wichtige Argumente dafür sind

- die experimentell nachgewiesene biozide Funktionalität im Langzeitversuch mit hoher Permanenz
- die vergleichsweise einfache Synthese der Silber-Organoligand-Komplexverbindungen
- die großtechnische und kommerzielle Verfügbarkeit der Einsatzstoffe (Silbernitrat, Carbonsäuren)
- kein Nanosilber
- einfaches Handling des Produktes im Verarbeitungsprozess als Feststoff oder Masterbatch
- Einstellbarkeit des gewünschten Wirkungsspektrums
- Technologisch nachgewiesene Eignung in Faserspinnprozessen
- Input in bestehende Verarbeitungstechnologien ohne Prozessänderungen möglich.



Auf Grund dieser Aspekte dürften Hersteller von Kunststoff-Additiven oder Compoundeure Interesse daran haben, derartige Biozide zu testen und ggf. in ein Produktportfolio aufzunehmen. Vorteile sind die einfache Syntheseroute, welche preiswerte Mono- und Di-carbonsäuren einsetzt und über eine einfache Derivatisierung zu 2-Oxazolinen verschiedene Komplexliganden zugänglich macht. Die Formulierung der Endprodukte gelingt in einem weiteren Schritt und kann in Rührmaschinen problemlos umgesetzt werden. Das Produkt fällt direkt an. Hier liegen preisliche und verfahrenstechnische Vorteile gegenüber konkurrierenden bioziden Wirkstoffen.

Andererseits sollte das durch die neuen Wirkstoffe mögliche **Verfahren** zur antibakteriellen Ausrüstung von Polyamidfasern bei Filament- und Faserproduzenten und –distributeuren und vor allem Polyamidfaseranwendern auf großes Interesse stoßen. Ihnen wird mit den organischen Silbersalzkomplexen die Möglichkeit geboten, Polyamid 6 und Polyamid 6.6 in einem ihrer üblichen Spinnverfahren Textilien mit antibakterieller Zusatzfunktion herzustellen. Ohne technologische Verfahrensänderungen können diese Unternehmen ökonomischen (Preisvorteil) ökologischen (effizienter Edelmetalleinsatz) und verfahrenstechnischen (einfache Dosage, Beibehaltung der Verarbeitungstechnologie) Erfordernissen besser gerecht werden.

### ***Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation, Marktgröße und –anteil***

Unter den High-Tech-Textilien besitzen technische Textilien einen Anteil von ca. 40 – 50 % [5, 6]. Textilien für Medizin und Hygiene sind eines der am stärksten wachsenden Segmente im Gesundheitsmarkt [7, 8, 9]. Der globale Marktumfang für medizinische Textilien umfasste in 2007 einen Wert von über 8 Bill. USD, die Kapazität wurde damals bis 2010 auf einen Gesamtverbrauch von über 2 Mio. Tonnen prognostiziert [10].

Die Marktanteile von Textilien für den medizinischen Einsatz expandieren weiter. Der weltweite Faserbedarf für technische Textilien wird auf 7 Mio. Tonnen/Jahr geschätzt. Die Nachfrage nach Medizintextilien steigt stetig. Deutschland zählt zu den Ländern, die in der Textilbranche führend sind in den Sektoren Transportwesen, Medizin Industrietextilien und Sportswear.

Einen wichtigen Stellenwert nimmt die antimikrobielle Ausrüstung von Textilien ein. Diese Funktionalität ist eine der wesentlichen Triebkräfte für das Wachstum von Gesundheits- und Medizintextilien. So verzeichnet auch der Markt erhebliche Umsätze von antimikrobiellen Wirkstoffen gerade in den Bereich Hygiene und Medizin. Beispielsweise sind in 2005 in den USA antimikrobielle Coatings im Wert von 80,4 Mio. USD umgesetzt worden, davon entfielen 44 % in das Segment Medizin [81]. Bis 2012 wurde ein Wachstum auf bis zu 250 Mio. USD prognostiziert. Für antimikrobiell ausgerüstete Textilien wurden 1,2 Mio. USD allein durch die Fa. Cupron Inc. realisiert.

Im Gesundheitswesen können antibakteriell ausgerüstete Fasermaterialien die Segmente der textilen Ausstattung (Stationswäsche, Matratzen etc.) bedienen oder als Bekleidungstextilien das immer wichtiger werdende Hygienemanagement aktiv unterstützen. Zusätzliche Markttreiber für den Bedarf an antibakteriellen Wirksubstanzen sind zunehmende Zahlen infektiöser Risiken, Bevölkerungswachstum, Resistenzen, steigende volkswirtschaftliche Gesundheitskosten, die einen wachsenden Bedarf an biozid wirksamen Textilprodukten herausfordern. Beispielhaft kann hier allein die Größe des weltweiten Marktes der Wundversorgung in 2007 mit 10 Mrd. USD angeführt werden. Zunehmend wird auch der Einsatz für intrakorporale textile Materialien interessant.

### ***Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis und Erzeugniskalkulation***

Der Weltmarkt für technische Textilien wird auf ca. 127 Mrd. USD geschätzt [10]. Die jährlichen Wachstumsraten lagen zwischen 2005 und 2010 bei 3,8 %. Textilien für medizinische Anwendungen liegen im Trend, in Deutschland beträgt dieser Anteil 13 %.

Mit der Entwicklung ist es gelungen, ein neues biozides Wirkstoffsystem zu entwickeln, welches als Basistechnologie in Synthesefaserspinnprozessen erfolgreich erprobt wurde. Die Entwicklungsprodukte auf der Basis organischer Silbersalz-Komplexverbindungen sind auf synthetischem Weg leicht zugänglich und können technologisch unproblematisch verarbeitet werden. Industrie-relevante Filamentspinnprozesse für Polyamid-Multi- und Bi-Komponentenfilamente wurden erfolgreich umgesetzt. Die hohe Wirksamkeit der Wirkstoffe wurde im Langzeitversuch dargestellt, die Bioverträglichkeit nachgewiesen.

In der Marketingkonzeption ist vorgesehen, zunächst die erzielten positiven Ergebnisse der Öffentlichkeit, vor allem aber potenziellen Anwendern, Nutzern und Unternehmen, frei zugänglich zu machen. Hier spielen Präsentationen bei Fachgesprächen mit Vertretern aus KMU und der Industrie bereits eine wichtige Rolle. Darüber hinaus werden durch Auslage von informativen Flyern und abrufbaren Informationen über das Internet weitere Informationswege genutzt. Neben den informellen Konzepten ist vorgesehen, Versuchsmuster in kleinen Mengen bereitzustellen, die interessierten Nutzern zur Testung übergeben oder veräußert werden können. Dies kann sowohl im TITK bei Fachgesprächen als auch extern bspw. auf Messen oder Firmenpräsentationen erfolgen. Für die Bereitstellung der Versuchsmengen steht ein modernes Equipment bis zur kleintechnischen Darstellung in einer Syntheseanlage zur Verfügung, die bereits im Rahmen des Vorhabens zur Herstellung organischer Ligandensysteme eingebunden war. In einem weiteren Schritt wäre ebenso möglich, bei Bedarf oder zum Zweck der Veräußerung der Entwicklungsprodukte Silbersalzkomplexe bis zum kg-Maßstab für Großversuche zur antibakteriellen Ausrüstung von Polyamidfasern entweder im TITK oder bei Unternehmen herzustellen. Beide Varianten sind als ständige Offerten des TITK Bestandteil des Verwertungskonzeptes.

**Eigene Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse nach Art und Umfang für 5 - 6 Jahre nach Projektabschluss mit Ausweis der anteiligen FuE-Kosten und Gewinne**

Für die Vermarktung der Forschungsergebnisse können auf internen und externen Vertriebswegen folgende wirtschaftliche Effekte kalkuliert werden:

Jahr nach Abschluß	Vermarktungsstrategie	Einnahmen
<b>Interne Vermarktung</b>		
1.	- Veröffentlichungen, Vorträge, Internetpräsenz, Flyer, - Entwicklungsarbeiten, Praxisversuche, Unteraufträge, Muster	95.000 80.000
2.-3.	- Lizenzvergaben - Anwendungsbezogene Aufträge, Sonder-Entwicklungen	200.000 80.000
4.-6.	- Beteiligung am Verkauf von Lizenzen, ggf. Anlagen (know how Stabilisatorsynthese)	160.000
<b>Externe Vermarktung</b>		
2.-4.	Effekte bei Anwendern: - Kostensenkung durch Substitution einer technologisch aufwändige hergestellten Faserart oder eines Additives - Kostensenkung durch Substitution eines halogenhaltigen Stabilisators	1.200.000 €/a 300.000 €/a

**Transferkonzeption**

Für eine wirtschaftliche Umsetzung der Forschungsergebnisse ist vor allem auf der Basis einer fundierten Argumentation durch ausgewiesene Testergebnisse an realen Produkten, Materialeigenschaften und gefertigten Versuchsmustern geplant, bestehende Kontakte zu Vertretern und Herstellern von Synthesfasern weiter auszubauen oder neue aktiv zu suchen. In einer zweiten Phase wird vorgeschlagen, bspw. mit Kunden ein Netzwerk im Verbund mit einem Additivhersteller, Compoundeur, Polyamidfaserhersteller oder Anwender aus dem Gesundheitswesen bzw. Pflegedienstbereich und dem TITK als Forschungseinrichtung sowie ggf. der Krankenkassen zu bilden, um die Entwicklung auf ausgewählte Erzeugnisse als Finalprodukte auszurichten.

Forschungsstand, Entwicklungsziel und produktorientierte Arbeiten könnten in diesem Gremium diskutiert und zeitnah umgesetzt werden. Daran könnten sich durch praxisrelevante Versuche anschließen, um geeignete Formulierungen und Technologien zu erarbeiten. Nach Abschluss dieser Entwicklungsphase könnte dann eine technische Umsetzung mit einem Industriepartner folgen.

Ständige Aktivitäten zum Transfer der Forschungsergebnisse bzw. zur Kundenakquise sind:

- Fachvorträge, z.B. im TITK unter Beteiligung geladener Industrievertreter, mindestens 2 in 2014 und 2015
- Teilnahme und Präsentationen (Poster, Vortrag) an Fachtagungen, z.B. Chemiefasertagung Dornbirn, Heimtex
- Öffentlicher Ergebnistransfer über die Informationsvermittlungsstelle im TITK (Auslage von Flyern, web: [www.TITK.de](http://www.TITK.de))

## **5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept**

Das Verwertungskonzept wird unverändert weiter verfolgt und durch neue Kontakte zu Unternehmen oder daraus resultierenden Anforderungen erneuert. Grundlage der Verwertungsstrategie sind die grundsätzlich positiven Projektergebnisse, auf deren Basis Offerten zur bioziden Funktionalisierung von Polyamidfasern genutzt werden können.

## **6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse**

Schutzrechte wurden angemeldet unter dem Dokument EP 2640776. Ein Antrag auf Prüfung wurde gestellt.

## **7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen, Präsentationen)**

Teile der Forschungsergebnisse wurden bereits in den durch das TITK veröffentlichten Jahresberichten für die Jahre 2013 zugänglich gemacht. Darüber hinaus wurden folgende Veröffentlichungen publiziert:

- R. Strubl, Klaus Heinemann, Anne Böhm, Frank Schubert, Janine Bauer  
Antibakterielle Funktionalisierung thermoplastisch erzeugter Textilfilamente durch Additive auf Basis spezieller Silber-Organoligand-Komplexverbindungen  
Aachen Dresden Int. Textile Conference, Dresden, 29.-30.11.2012, Poster P42, Tagungsband S, 214, CD ISSN 1867-6405

- Strubl, R.; Heinemann, K.; Böhm, A.; Schubert, F.; Bauer, J.  
Antibakterielle Funktionalisierung thermoplastisch erzeugter Textilfilamente durch Additive auf Basis spezieller Silber-Organoligand-Komplexverbindungen  
Kooperationsforum: "Textilien für Medizin Hygiene", Hof 30.01.2013 (Poster)

- R. Strubl, A. Böhm, J. Bauer, F. Schubert, K. Heinemann;  
Antimikrobielle Funktionalisierung von Synthesefasern,  
Techn. Textilien 1/2013, 19  
Melliand Textilberichte 1/2013, 24

- R. Strubl, A. Böhm, J. Bauer, F. Schubert, K. Heinemann;  
Antimicrobial functionalization of synthetic fibers,  
Technical Textiles 1/2013, E17-18

- Strubl, R., Hygienetextilien: Textile Filamente mit biozider Ausrüstung  
Journal des Netzwerkes Textile Innovation „konTEXTIL“ (Bayern innovativ), April 2013, kontextil, Hrsg. Bayern Innovativ, April 2013, 14

- Antimikrobielle Funktionalisierung von Synthesefaserfilamenten mittels Übergangsmetall-dotierter Organokomplexe  
Strubl, R.  
52<sup>ND</sup> DORNBIRN MAN-MADE FIBERS CONGRESS, 11.-13.09.2013, Dornbirn, AUSTRIA, (Vortrag)

## 8. Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die finanzielle Förderung des Projektes sowie dem Projektträger EuroNorm GmbH für das organisatorische Management des Vorhabens.

## Literatur

- [1] N. Hüls, Dt. Ärzteblatt 107 (2010)3, A96-A97
- [2] N. Silvestry-Rodriguez et al., Rev. Environ Contam Toxicol. 191:23-45 (2007)
- [3] [www.Silberkolloid.de/ionenanwendungen](http://www.Silberkolloid.de/ionenanwendungen)
- [4] W. Begemann, Multifunktionelle Bekleidungs- und Heimtextilien, in P. Knecht (Hrsg.), Funktionstextilien, (2003) 261-268, ISBN 3-87150-833-0
- [5] N. Hüls, Deutsches Ärzteblatt 107 (2010)3, A96-A97
- [6] Fachtagung High-Tech-Textilien, 19.10.2010, Stuttgart, [hightechtextilien.de](http://hightechtextilien.de)
- [7] W. Klaffke, Textilien für Medizin und Hygiene, Kooperationsforum Bayern Innovativ, 30.01.2013, Hof
- [8] B. Childers, Legware Trends and Fashions May 2005, 16-18
- [9] Techn. Textilien 3/2011, 102
- [10] Report on Medical Textiles and sport/outdoor textiles; [www.fibre2fashion.com](http://www.fibre2fashion.com)
- [11] J. Nassauer, Funktionelle Textilien, Vortrag, 11.02.2009, Hof
- [12] S. Anton-Katzenbach, Textination 05.04.02011, 1-3
- [13] D. Höfer, Die Zukunft der Medizintextilien, Pressemitteilung 24.07.2003,
- [14] Techn. Universität Liberec, Int. Workshop 12.-13.5.2005, Thessaloniki
- [15] M. Schröter, Ärzteblatt Thüringen, 20 9/2009, 513-516
- [16] Epidemiologisches Bulletin 36 (13.9.2010), R.-Koch-Institut,
- [17] Epidemiologisches Bulletin 19 (16.5.2011), R.-Koch-Institut,
- [18] Ch. Geffers, P. gastmeier, H. Rüden, Nosokomiale Infektionen, Robert Koch Institut, Gesundheitsberichterstattung des Bundes 8, Juni 2002
- [19] G. Sposny, Plastverarbeiter 01/2013, 6-10
- [20] E. Ott et al., Dt Ärzteblatt 110 (2013)31-32, 533
- [21] U. J. Jorczyk, 9. MST (2012)
- [22] P. Walger, W. Popp, M. Exner, Hyg Med 2013, 23-7/8



- [23] Focus online, 29.03.2014; Ostthüringer Zeitung, 29.03.2014
- [24] R. Schulze-Röbbcke, Hygiene in Klinik und Praxis, Medica Düsseldorf, 20.11.2013
- [25] J. P. Guggenbichler, Antibakterielle Oberflächen als Planungskriterium bei der Baustoffauswahl, Seminar Nachhaltiges Bauen im Krankenhaus, Wien, 21.06.2007
- [26] H. Hofmann, A. Weidinger, Bedeutung von antimikrobiellen Textilien bei der Therapie von Hauterkrankungen, Kooperationsforum Funktionelle Textilien, 23.05.2006, Augsburg
- [27] S. Anton-Katzenbach, Textination 05.04.2011
- [28] [www. Rudolf.de/produkte](http://www.Rudolf.de/produkte)
- [29] A. Kalweit, Ch. Paul, S. Peters, R. Wallbaum, Handbuch für technisches Produktdesign, Springer (2006), ISBN 10 3-540-21416, Berlin, Heidelberg
- [30] Pressemitteilung Christian Eschler AG, Technische Textilien 2/2011, 78
- [31] D. Haamann, S. Schöttler, M. Möller, D. Klee, Technische Textilien 1/2010, 14-15
- [32] Techn. Textilien 5/2010, Jahrbuch, 189
- [33] H. Zellweger, H. Hoang, St. Walter, R. Dolmans, G. seide, Th. Gries, Techn. Textilien 2/2011, 45-46
- [34] [www.texbac.de/](http://www.texbac.de/)
- [35] R. M. Riedl, Informationsdienst Wissenschaft 31.08.2009, D. Höfer: Hygiene – Biotechnologie – Textilien
- [36] D. Höfer, Antimikrobielle Produkte – vom Biozid zum optimalen Einsatzort, TITV-Workshop, Greiz, 21.10.2010
- [37] D. Höfer, Textilien für Gesundheit und Wellness – Neue Funktionen und deren Prüfung, Symposium Funktionelle Textilien, Hof, 11.02.2009
- [38] A. Neudeck, Y. Zimmermann, Ch. Rotsch, U. Möhring, Entwicklung hochreiner metallisierter garne für den medizinischen Einsatz, 48. Chemiefasertagung, Dornbirn, 16.-18.09.2009
- [39] X. Almeras, R. Viera, J. Ellis, A. Langerock, Probiot5ex™ Probiotics in Textiles, an innovative and sustainable Solution for microbial Management, 49. Chemiefasertagung, Dornbirn, 15.-17.09.2010
- [40] MED Engineering, 16.07.2013
- [41] J. Neumann-Rodekisch, 49. Int. Chemiefasertagung Dornbirn, 15.-17.9.2010
- [42] R. Schneider, Die Bedeutung von Ausrüstungen, in P. Knecht (Hrsg.), Funktionstextilien, (2003) 261-268, ISBN 3-87150-833-0
- [43] A. Ritter, Silver Textiles – Silver release and toxicity, 48. Chemiefasertagung, Dornbirn, 16.-18.09.2009
- [44] I. Bilas, Antimikrobielle QAusrüstung von 3D-Gewirken, Kunststoffe 2/2007, 90-91

- [45] T. Wenger, E. Theophile, Plasmatechnik – innovativer Weg zur Funktionalisierung von Fasern und Textilien
- [46] O. Celen, Development of a new antimicrobial Polyester yarn through spin finish, 49. Chemiefasertagung, Dornbirn, 15.-17.09.2010
- [47] St Mecheels, Neuetextile Produkte für Gesundheit und Wellness, Kooperationsforum Funktionelle Textilien, Augsburg, 23.05.2006
- [48] J. Kaschta, C. Damm, H. Münstedt, Antimikrobielle Polymeroberflächen, Kooperationsforum Funktionelle Oberflächen, Augsburg, 22.11.2007
- [49] J. Brünke, Antibakterielle textilfunktionalisierung mit MicroSilver, TITV-Workshop, Greiz, 21.10.2010
- [50] A. F. A. Saleh, T. Textor, E. schollmeyer, S. Moussa, ZnO nanoparticles-chitosan composite as antibacterial finish for textiles, Poster P52 Lec. A, Aachen Dresden Int. Textile Conf., Dresden, 25.-26.11.2010
- [51] Th. Hilgers, Innovative, mineralische Füllstoffe (Vortrag); IHK Regensburg, 19.09.2012
- [52] L. Thiemann, Facharbeit, Staatl. Fachschule für Textiltechnik, Münchberg, 06.05.2004
- [53] St. Becker, Antimikrobielle Kunststoffe für die Medizintechnik, 5. COMPAMED Frühjahrsforum, Tagungsband, Frankfurt, 10.05.2011
- [54] Ch. Cichos, WO/2009/013016, Spiegelberg GmbH
- [55] A. Ritter, Technische Textilien 5/2010, Jahrbuch, 192-193
- [56] G. Krockert, Textination, 20.01.2009, 1-2
- [57] G. Krockert, Textination, 14.07.2009, 1-2
- [58] [www.texbac.de](http://www.texbac.de)
- [59] M. Raidel, Nano-Silver Coating in Disposable Overalls, Textil Innovativ, 07.10.2010, Aschaffenburg
- [60] A. Gilljohann, Textination, 06.02.2007, 1-2
- [61] CTI-Forum Automotive Interior, textiles in automotive and transportation, Stuttgart, 24.-26. 04. 2007
- [62] E. Heine, N. keusgen, H. Thomas, R. Lütticken, M. Möller, Nanosilver decorated carriers and nanogels for antimicrobial textile finishing, Poster P66 Lec. D, Aachen Dresden Int. Textile Conf., Dresden, 25.-26.11.2010
- [63] US Geological survey: Mineral Commodity Summaries, January 2009
- [64] SilberSchlaglicht 01/2010, 19.04.2010, S. 27
- [65] B. J. Fetter, No Silver Bullets, N. Y. Times, 06.05.2008
- [66] G. J. Maass, Silver Nanoparticles: No Threat to the Environment, Colloidal Science Laboratories, (2008)

- [67] O. Zech, Silberbasierte Nanomaterialien (Vortrag); IHK Regensburg, 19.09.2012
- [68] S. Y. Yeo *et al.*, J. of Materials Science 38 (2003) 2143-2147
- [69] P. D. Marcato, N. Duran, Biogenic Silver Nanoparticles; Ch. 11, 249-267
- [70] Yu A. Krutyakov *et al.*, Nanotechnologies in Russia (2008) Vol. 3, 756-762
- [71] S. Ravindra *et al.*, J. Inorg. Organomet. Polym., (2012), DOI 10.1007/s10904-0129734-4
- [72] J. Yong Song *et al.*, Korean J. Chem. Eng. (2012), DOI 10.1007/s11814-012-0082-4
- [73] C. Marambio-Jones, E. M. V. Hoek; J. Nanopart Res. (2010) 12:1531-1551
- [74] Ch. You *et al.*, Mol. Bio. Rep. (2012) 39:9193-9201
- [75] A. Sauer, Wirtschaft & Markt Extra, Cluster Nanotechnologie, [www.nanosilber.de](http://www.nanosilber.de)
- [76] E. Heine *et al.*, Aachen-Dresden Textile Conf. 25.-26.11.2010
- [77] Liao *et al.*: Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions, Lett. Appl. Microbiol. 25(1997)4, 279-283
- [78] M. Shinogi, S. Maeizumi, Effect of preinduction of metallothionein on tissue distribution of silver and hepatic lipid peroxidation, Biol. Pharm. Bull. 4(1993)16, 372-374.
- [79] Feng *et al.* A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, J. Biomed. Mater Res. 2000, 52, 662-668
- [80] Hamilton-Miller *et al.*: Silver sulphadiazine: a comprehensive in vitro reassessment Chemotherapy, 1993.
- [81] Wright J.B., K. Lam, D. Hansen, R.E. Burrell, Efficacy of topical silver against fungal burn wound pathogens, Am J Infect Control 1999, 27(4):344-350.
- [82] J. L. Elechiguerra, J. L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara, M. J. Yacaman. 2005, Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. J. Nanobiotechnol. 3:6.
- [83] Ch. Cichos, WO/2009/013016, Spiegelberg GmbH Hamburg, 29.01.2009
- [84] J. Suwanprateb *et al.*, J. Mater Sci: Mater Med (2012) 23:2091-2100
- [85] M. Weber, Kunststoffe 12/2007, 98-100
- [86] Datenblatt ROWACare: [www.mueller-kunststoffe.com/fileadmin/downloads/Mueller\\_Kunststoffe\\_ROWACare\\_de](http://www.mueller-kunststoffe.com/fileadmin/downloads/Mueller_Kunststoffe_ROWACare_de).
- [87] G. A. Kimbrell, J. Mendelson, Citizen Petition for Rulemaking to the US Environmental Protection Agency, Internal Center for technology Assessment,
- [88] C. Buzea, I. I. Pacheco, K. Robbie: Biointerphases, Vol. 2 (2007)4, MR 17-71
- [89] BUND-Studie Nanosilber – der Glanz täuscht, 30 S.

- [90] Pressemitteilung Hohensteiner Institute, Silber-Nanopartikel in Textilien, Dezember 2010
- [91] Überprüfung der Unbedenklichkeit von Nanosilber, Techn. Textilien 2/2011, 67
- [92] J. Beringer; Hohenstein-Nanoforum, 12.12.2013, Bönningheim
- [93] E. Claßen; Hohenstein-Nanoforum, 12.12.2013, Bönningheim
- [94] A. Nogowski; Hohenstein-Nanoforum, 12.12.2013, Bönningheim
- [95] K. Schlich, K. Hund-Rinke; Hohenstein-Nanoforum, 12.12.2013, Bönningheim
- [96] B. Ewert, V.v. Arnim, G. Gresser; Hohenstein-Nanoforum, 12.12.2013, Bönningheim
- [97] A. Gerhardt, T. Hammer, N. Benner-Dannenmann, D. Höfer; Hohenstein-Nanoforum, 12.12.2013, Bönningheim
- [98] D. Völker; Hohenstein-Nanoforum, 12.12.2013, Bönningheim
- [99] R. Schulte Strathaus, Gesundheitstextilien, in P. Knecht (Hrsg.), Funktionstextilien, (2003) 173-183, ISBN 3-87150-833-0
- [100] M. H. Attari, M. S. Mubarak, F. I. Khalili; Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 27(1996)1, 1-16
- [101] K. K. Narang, V. P. Singh; Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 27(1997)5, 721-736
- [102] A. Gißibl; Synthese und Immobilisierung neuer Azabis(oxazolin)liganden in der asymmetrischen Katalyse, Diss., Univ. Regensburg, 2006
- [103] J. Kubasch; Dendrit-substituierte Kupfer(I)-Komplexe: Vom einkernigen Modellkomplex zum Metallpolymer, Diss., Universität Darmstadt, 2004
- [104] H. Werner, R. Vicha, A. Gissibl, O. Reiser; J. Org. Chem. 68(2003), 10166-10168
- [105] M. Kanthak, Pentaarylcyclopentadiene und chirale Ruthenium-Chelat-Komplexe, Diss. 2010, Ruhr-Universität Bochum
- [106] H. Nishiyama, Chem. Commun. 46(2010), 203-212
- [107] G.C. Hargarden, P. J. Guiry, Chem. Rev. 109(2009), 2505-2550
- [108] Ch. Geiger, Synthese und Einsatz neuer Oxazolin-Liganden in der asymmetrischen Katalyse, Diss. 2006, Universität Regensburg
- [109] B. T. Hahn, F. Tewes, R. Fröhlich, F. Glorius; Angew. Chem. (2010)122,1161-1164
- [110] R. Strubl; Entwicklung migrationsfähiger Lichtschutzadditive mit verbesserter Effizienz für Polyamidfasern und UV-Schutztextilien, SmartTex-Forum, Symposium, 17./18.4.2008, Weimar
- [111] R. Strubl; Entwicklung neuartiger Vernetzersysteme für Polyamide und Erprobung in der dynamischen Reaktivmodifizierung, Bericht IW050016, 17.07.2006

- [112] R. Strubl, Verbesserung der Langzeitwärmestabilität von Polyamiden, Bericht IW080033, 20.7.2010
- [113] L. Nery, H. Levebrve, A. Fradet; Macromol. Chem. Phys. 204 (2003)14, 1755-1764
- [114] A. Baier, F. Böhme, R. Vogel, H. Martin, D. Leistner, Angew. Makromol. Chem. 228(1995), 117-129
- [115] H. Witte, W. Seeliger, Lieb. Ann. (1974), 996-1009



## Product Information

May 2004

Page 1 of 2

Supersedes edition of January 1997

Performance Polymers  
key to your success

 **BASF**  
The Chemical Company

# Ultramid<sup>®</sup> AS 2700

<sup>®</sup> = Registered trademark of  
BASF Aktiengesellschaft

Ultramid<sup>®</sup> AS 2700 is a polyamide-66 for the production of bright carpet fibers.

### Specification

Property	Unit	Value	Test method*
Relative viscosity	–	2.68 – 2.74	1.0% solution in sulfuric acid (96%), temperature during measurement 25°C BASF-number: 1101
Moisture content	% m/m	max. 0.4**	BASF-number: 1202

\*\* Drying of the product is recommended prior to spinning.

During the production of the polymer the following product properties are monitored and controlled:

### Product properties

Property	Unit	Value	Test method*
Amine end-groups	meq/kg	approx. 48	BASF-number: 1131
Specific chip number	count/g	approx. 40	

### General properties

Property	Unit	Value	Test method*
Melting point	°C	approx. 255	BASF-number: 2301
Density	g/cm <sup>3</sup>	approx. 1.15	
Chip shape	–	edged spagetti strand chips	
Bulk density	kg/m <sup>3</sup>	approx. 670	

\* Test methods are available for customers upon request

**Handling and storage of  
Ultramid® AS 2700**

Ultramid® AS 2700 is shipped in 750 kg big bags or 1000 kg containers (Octabin). Bulk quantities can be shipped by truck or in 20 ft containers.

Since the material can take up moisture, it must be protected against moisture during storage. A storage time of 6 months should not be exceeded. Opened bags should be used up immediately in order to prevent moisture pickup.

**Biological effects**

Ultramid® AS 2700 does not represent a health hazard. According to present experience, appropriate use and handling does not lead to detrimental health effects.

**Note**

The information submitted in this publication is based on our current knowledge and experience. In view of the many factors that may affect processing and application, these data do not relieve processors of the responsibility of carrying out their own tests and experiments; neither do they imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose. It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

**Product Information**

Jun 2010

**Ultramid® B32 01**  
**Polyamide 6**[Email PDF Datasheet](#) | [Print/Save Version](#)**Product Description**

Ultramid B32 01 is an intermediate viscosity, PA6 grade. It conforms to FDA requirements including, 21 CFR 177.1500, EU Directive 2002/72/EC, the German BfR recommendation "X Polyamide", 1.6.1998 or legislations for other countries will be provided on request.

**Applications**

Typical applications include biaxial oriented tenter frame film.

ISO DATA	ISO Test Method	Property Value
Melting Point, °C	3146	220
Density	1183	1.13
Moisture, %	62	
(50% RH)		2.6
(Saturation)		9.5
PELLET PROPERTIES	ISO Test Method	Property Value
Viscosity Number (0.5% in 96% Sulfuric Acid), cm <sup>2</sup> /g	307	184
Relative Viscosity (1% in 96% Sulfuric Acid)	307	3.2
Bulk Density, Kg/m <sup>3</sup>		700
Pellet Shape		cylindrical
Pellet Size, mm		2 to 2.5
Moisture Content, %	15512	<0.1

**Note**

Although all statements and information in this publication are believed to be accurate and reliable, they are presented gratis and for guidance only, and risks and liability for results obtained by use of the products or application of the suggestions described are assumed by the user. NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH. Statements or suggestions concerning possible use of the products are made without representation or warranty that any such use is free of patent infringement and are not recommendations to infringe any patent. The user should not assume that toxicity data and safety measures are indicated or that other measures may not be required.

BASF Polyamides and Intermediates  
602 Copper Road  
Freeport, TX 77541

General Information: InfoPoint:  
1-800-238-4075  
eMail: [basf\\_infopoint@basf.com](mailto:basf_infopoint@basf.com)  
Web address:  
<http://www.plasticsportal.com/usa>



Reg.-Nr.: MF110055

Kurztitel: SilverPlex

Laufzeit: 01.09.2011 - 31.11.2013

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers  
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff- Forschung e.V.  
Breitscheidstr. 97, 07407 Rudolstadt

**Kurzfassung (Zielstellung, technische und wirtschaftliche Ergebnisse)**

Die Nachfrage innovativer Textilien für medizinische und hygienische Anwendungen in einem sich wandelnden Gesundheitswesen steigt stetig. Medizintextilien besitzen Zusatzfunktionen mit gesundheitlicher oder Schutzwirkung. Zur aktiven Unterstützung immer wichtiger werdender Hygienemanagementsysteme können Textilien mit antibakterieller Ausrüstung beitragen.

Ziel des Projektes war es, biozide Additive zu entwickeln, welche in thermoplastischen Filamentspinnprozessen zur Herstellung von antibakteriell funktionalisierten Synthesefasern verwendet werden können. Die Entwicklungsprodukte basieren auf Additiv-Formulierungen auf Basis neuer Silbersalz-Organoligand-Komplexverbindungen. Sie können in etablierten Verarbeitungsprozessen der Synthesefaserherstellung durch Schmelzspinnen in den Spinnverfahren POY, FDY, LOY eingesetzt werden. Die Verarbeitung mit Standard-Polyamiden (PA 6, PA 6.6) führt unmittelbar zu Multifilamenten mit antibakterieller Ausrüstung. Durch die Einbindung der Formulierung als ionische Silberverbindung wird eine hohe Effizienz des Wirkstoffes gewährleistet. Das Wirkungsspektrum kann konzentrationsabhängig eingestellt werden, es ist permanent und waschbeständig.

Mittels eines Bi-Komponent-Schmelzspinnprozesses kann der eingesetzte Wirkstoff zusätzlich gezielt entweder in einem Oberflächen-nahen Bereich oder im Innern der Polyamidfilamente signifikant separiert werden, wodurch die Effizienz des Systems erhöht wird und eine zusätzliche Modulation der bioziden Aktivität der Fasern möglich ist. Die wahlweise Verteilung des Wirkstoffes in der Textilfaser lässt eine Beeinflussung der Freisetzungskinetik einerseits und eine langfristige Einlagerung der Entwicklungsprodukte in das Filament mit Depotfunktion andererseits als Option für die Anwendung offen. Die textil-mechanischen Eigenschaften der ausgesponnenen Polyamidfilamente wurden nicht beeinträchtigt.

Die antibakterielle Wirksamkeit von Polyamid-Multifilamenten wurde nach DIN EN ISO 20743 untersucht. Es wurde eine Korrelation zwischen Wirkstoffgehalt und Bioaktivität nachgewiesen. Das entwickelte Additivsystem wurde darüber hinaus hinsichtlich der Bioverträglichkeit an der Klinik für Hautkrankheiten des Universitätsklinikums Jena *in vitro* getestet. Von den ausgerüsteten Fasern gehen weder zytotoxischen Effekte auf humane Leukozyten aus noch wurden Sensibilisierungen oder ein hämolytisches Potential festgestellt.

**Veröffentlichungen**

Aachen Dresden Int. Textile Conference, Dresden, 29.-30.11.2012, Poster P42, Tagungsband S, 214, CD ISSN 1867-6405


Techn. Textilien 1/2013, 19; Melliand Textilberichte 1/2013, 24; Technical Textiles 1/2013, E17-18  
52<sup>ND</sup> DORNBIRN MAN-MADE FIBERS CONGRESS, 11.-13.09.2013, Dornbirn, AUSTRIA, (Vortrag)  
konTEXTIL" (Bayern innovativ), April 2013, kontextil, Hrsg. Bayern Innovativ, April 2013, 14  
Kooperationsforum: "Textilien für Medizin Hygiene", Hof 30.01.2013 (Poster)

Patentanmeldungen  
Dokument EP 2640776

22.07.2014

Datum

  
Projektleiter

  
Rechtsverbindliche Unterschrift  
Thüringisches Institut für  
Textil- und Kunststoff-  
Forschung e.V.  
Breitscheidstraße 97  
07407 Rudolstadt-Schwarza